

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 1. Februar 1929

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RICHARD LORENZ und MARGARETE HERING: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 15. Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei dem Schmelzgleichgewicht $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$. Mit 3 Figuren im Text. (7. November 1928.)	337
RICHARD LORENZ: Der Verteilungssatz. I. Der ideale Verteilungssatz in Molenbruchform. (19. November 1928.)	346
KARL FREDENHAGEN und HERMANN SUCK: Über die Bindung der Alkalimetalle durch Kohlenstoff. II. Mit 5 Figuren im Text. (17. November 1928.)	353
RICHARD LORENZ: Der Verteilungssatz. II. Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme. (26. November 1928.)	366
ED. MAURER und W. BISCHOF: Berechnung des Wassergasgleichgewichts mittels der genauen NERNST'schen Wärme Gleichung. Mit einer Figur im Text. (3. November 1928.)	371
F. OBERHAUSER und J. SCHORMÜLLER: Eine neue empfindliche Reaktion auf Kieselsäure. (3. Dezember 1928.)	381
RUDOLF SCHENCK und KARL JORDAN: Gleichgewichtsstudien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff I. Mit 3 Figuren im Text. (24. November 1928.)	389
R. FRICKE und H. HUMME: Über die beiden Formen des kristallinen Berylliumhydroxydes und über das System $\text{BeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Mit 2 Figuren im Text. (14. November 1928.)	400
Neunter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission. (7. Jan. 1929.)	411

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- L. ANASTASIADIS: Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si. (16. Juli 1928.)
- K. FREDEHAGEN und J. DAHMLOS: Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Lösungsvermögen und dissoziierende Kraft des Cyanwasserstoffs. (26. November 1928.)
- J. PROBST: Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor. (29. November 1928.)
- M. TRAUTZ und M. GÜRSCHING: Die Abweichung von DALTON's Teildruckgesetz und ihre chemische Deutung. (6. Dezember 1928.)
- E. MÜLLER und R. BENNEWITZ: Die potentiometrische Bestimmung von Gold und Platin mit Stannochlorid. (15. Dezember 1928.)
- W. GERLACH: Über die spektralanalytische Untersuchung der Auflösung von Metall-Legierungen und die TAMMANN'schen Resistenzgrenzen. (15. Dez. 1928.)
- O. RUFF und J. FISCHER: Iridiumfluoride. (19. Dezember 1928.)
- A. MAGNUS und R. KIEFFER: Kohlendioxyd und Kieselsäuregel. (20. Dez. 1928.)
- K. GLEU und ROELL: Die Einwirkung von Ozon auf Alkaliazid. Persalpetrige Säure I. (24. Dezember 1928.)
- F. EBERT: Ein einfaches Verfahren zur Abkürzung der Belichtungszeiten bei photographischen Aufnahmen, speziell bei Röntgenaufnahmen. (27. Dez. 1928.)
- G. JANDER und H. FABER: Über die Gewinnung hochwertiger Rubidiumpräparate aus Carnalliten. (4. Januar 1929.)
- G. TAMMANN: Über die Schmelzkurven einiger Salzhydrate. (7. Januar 1929.)
- G. TAMMANN und V. JESSEN: Über die Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser und ihre Temperaturabhängigkeit. (7. Januar 1929.)
- E. WEITZ: Über die indirekte Analyse einer chemisch einheitlichen Phase in einem aus zwei Phasen bestehendem System. (8. Januar 1929.)
- R. FRICKE: Über das kristalline Tonerdehydrat V. BONSCH'S II. (11. Jan. 1929.)
- G. JANTSCH und K. ABRESCH: Zur Kenntnis der Sulfitosalze. (11. Januar 1929.)
- W. HERZ: Entropie und Verdampfungswärme. (9. Januar 1929.)
- W. HERZ: Molrefraktion und Molekelanzahl. (9. Januar 1929.)
- R. LORENZ und G. SCHULZ: Der Verteilungssatz III. Anwendung des VAN LAAR'schen Verteilungssatzes auf ein kondensiertes System aus geschmolzenen Metallen. (11. Januar 1929.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 15.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei dem Schmelzgleichgewicht $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$.

VON RICHARD LORENZ UND MARGARETE HERING.

Mit 3 Figuren im Text.

Frühere Arbeiten¹⁾ hatten gezeigt, daß das Schmelzgleichgewicht

durch Zusätze von Sb oder Bi zur Metallphase, oder von indifferenten Salzen zur Salzphase, verschoben wird. Hierbei hat sich die Eigentümlichkeit herausgestellt, daß die soeben erwähnten Verschiebungen in entgegengesetzten Richtungen verlaufen. Beim Zusatz von Sb oder Bi zur Metallphase verschiebt sich das Gleichgewicht im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links, während es sich bei Zusatz eines Gemisches von (KCl + NaCl) im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts verschiebt; im ersteren Falle wird also durch den Zusatz Cd edler, Pb unedler, im letzteren umgekehrt. Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, wie ein gleichzeitiger Zusatz zu beiden Phasen wirkt (d. h. also ein Metallzusatz zur Metallphase und ein Salzzusatz zur Salzphase). Diese Aufgabe wurde in unserer vorigen Arbeit gelöst²⁾, jedoch unter der einschränkenden Bedingung, daß jeweils zu den beiden Phasen eine gleiche Zahl von Molen des Zusatzes hinzugefügt wurden. Hierbei zeigte es sich, daß auch unter diesen Umständen die Zusätze in der Tat in gewissem Sinne ihre verschiebende Tendenz beibehalten, so daß (da diese Tendenzen entgegengesetzt sind), die Verschiebungen des Gleichgewichtes sich bis zu einem gewissen Grade aufheben. Immerhin ergab sich aber, daß bei diesen gleichmoligen Zusätzen Cd zunächst edler wird, dann sich aber die Verschiebungsrichtung ändert. Man sollte erwarten, daß es möglich sein müßte, die Menge der Zusätze

¹⁾ RICH. LORENZ u. MARGARETE HERING, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 1.

²⁾ Vgl. RICH. LORENZ, Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig (Leopold Voss) 1927, Kap. VIII Verschiebungen; vgl. auch RICH. LORENZ u. MARGARETE HERING, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 33; 178 (1929), 40.

zu jeder der beiden Phasen so zu wählen, daß sich die Verschiebungstendenzen gerade aufheben. Allerdings muß von vornherein erwartet werden, daß die Größe der Zusätze, welche gerade eine gegenseitige Aufhebung der Verschiebung bewirken, unmöglich für alle Punkte der ursprünglichen Isotherme (ohne Zusatz) dieselbe sein wird, weil neben der Verschiebung eine Angleichung an die Isotherme des idealen M.W.G. erfolgt. Wir beschränkten uns daher bei der nachfolgenden Untersuchung, welche die Frage der gegenseitigen Wirkung

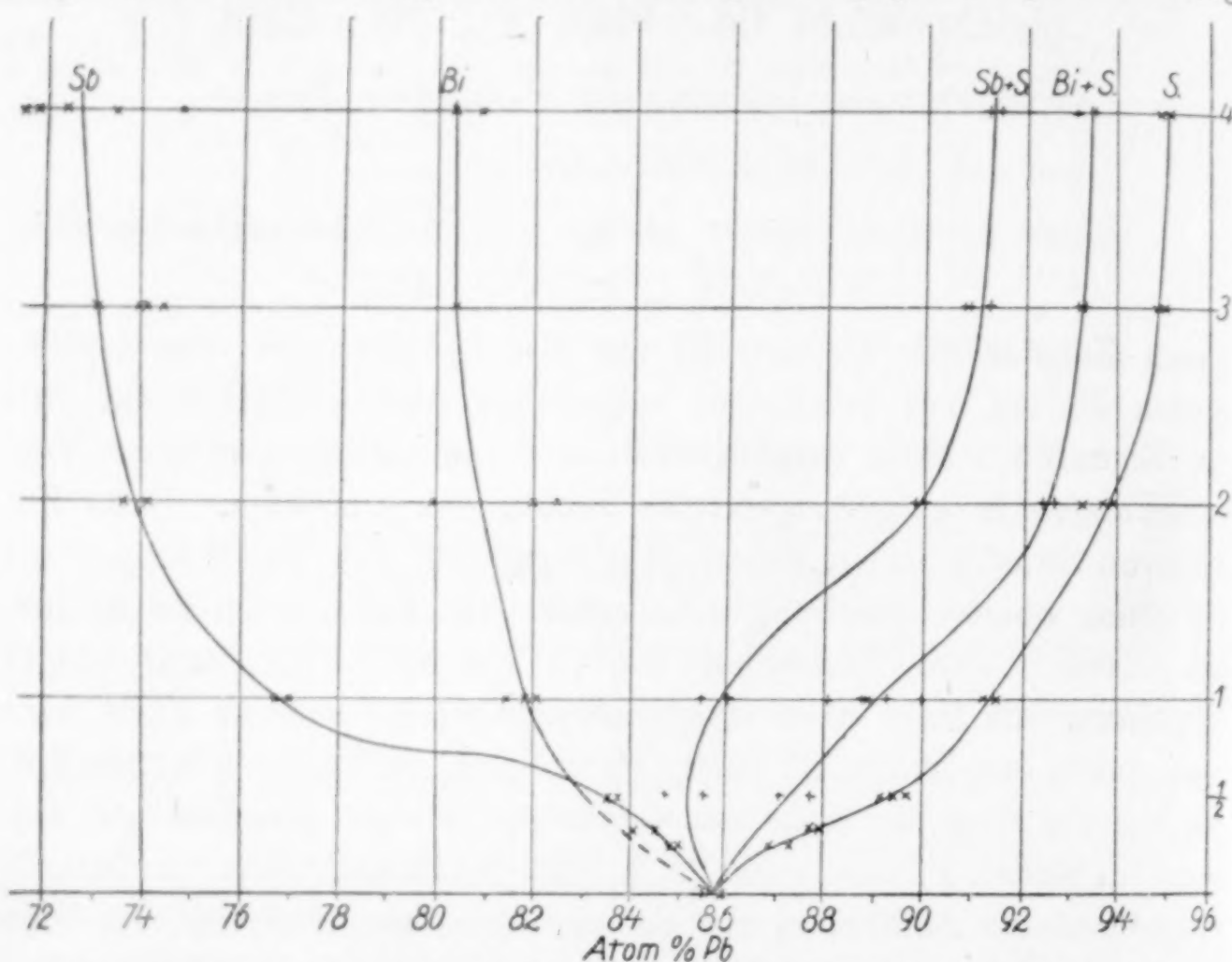


Fig. 1. Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei dem Gleichgewicht
 $\text{Cd} + \text{PbCd}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$

Erklärung der Bezeichnung der Kurven: Bi durch Zusatz von Bi, Sb durch Zusatz von Sb, Sb + S durch Zusatz von Sb und KCl + NaCl, Bi + S durch Zusatz von Bi und KCl + NaCl, S durch Zusatz von KCl + NaCl.

der Zusätze zu den Phasen beantworten sollte, auf einen einzigen Punkt der ursprünglichen Gleichgewichtsisotherme und zwar wählten wir hierzu den Äquivalenzpunkt. Unter dem Äquivalenzpunkt eines Gleichgewichtes versteht man im hiesigen Institut denjenigen Punkt auf der Gleichgewichtsisotherme (dasjenige Gleichgewicht), der entsteht, wenn man zur experimentellen Darstellung des Gleichgewichts äquivalente Mengen der zur Reaktion kommenden Stoffe anwendet; wenn man also im vorliegenden Falle von 1 Atom Cd + 1 Mol PbCl_2 oder von 1 Atom Pb + 1 Mol CdCl_2 ausgeht.

Zunächst sei unser Augenmerk auf die Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz eines molaren Gemisches von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zur Salzphase in verschiedenem Grade gerichtet. Man ersieht die Verschiebung des Äquivalenzpunktes aus Tabelle 1. Hierin ist in der ersten Spalte der Zusatzgrad in Molen des Zusatzes ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) auf je 1 Mol der Salzphase angegeben, in der zweiten Spalte befindet sich der analytische Befund für die Gleichgewichtseinstellung in Molprozenten (Atomprozenten) Pb in der Metallphase und in Molprozenten PbCl_2 in der Salzphase verzeichnet; letztere sind aus ersteren und dem ursprünglichen Gleichgewicht ohne Zusatz berechnet. Unter Molprozenten PbCl_2 ist der Ausdruck $\frac{\text{PbCl}_2}{\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2} \cdot 100$ zu verstehen, wobei also bei Bildung dieser Zahl keine Rücksicht auf den Zusatz genommen ist, sondern lediglich die am Gleichgewicht chemisch beteiligten Salze ($\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2$) ins Auge gefaßt sind.

Tabelle 1.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch $\text{KCl} + \text{NaCl}$.

Zusatzverhältnis von 1 Mol Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	Atom-% Pb	Mol-% PbCl_2
1:0	85,9 85,6	14,1 14,4
1:1/4	87,3 86,9	12,7 13,1
1:1/3	87,7 87,8	12,3 12,2
1:1/2	89,7 89,2 89,4	10,3 10,8 10,6
1:1	91,3 88,9 91,5 91,5	8,7 11,1 8,5 8,5
1:2	93,3 93,7 93,9	6,7 6,3 6,1
1:3	95,0 94,8	5,0 5,2
1:4	95,1 94,9	4,9 5,1

Tabelle 2.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von Sb.

Zusatzverhältnis von 1 Mol Metallphase zur Molzahl des Zusatzes	Atom-% Pb	Mol-% PbCl_2
1:0	85,9 85,6	14,1 14,4
1:1/4	85,0 84,8	15,0 15,2
1:1/3	84,1 84,5	15,9 15,5
1:1/2	83,8 83,6	16,2 16,4
1:1	77,0 76,7	23,0 23,3
1:2	74,1 73,6	25,9 26,4
1:3	70,8 74,1 73,1 73,9 74,4	29,2 25,9 26,9 26,1 25,6
1:4	71,5 72,4 71,8 74,9 73,4	28,5 27,6 28,2 25,1 26,6

Die Verschiebung des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ersieht man aus Tabelle 1 und Fig. 1. Als Abszisse wurde die Zusammensetzung der Metallphase in Atomprozenten Pb, d. h. $\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Cd}} \cdot 100$ aufgetragen, als Ordinate die Grammatome bzw. Mole Zusatz pro Grammatom bzw. Mol derselben Phase ohne Zusatz, also $\frac{\text{Sb}}{\text{Pb} + \text{Cd}}$ bzw. $\frac{\text{KCl} + \text{NaCl}}{\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2}$. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Verschiebung einem Grenzwert zustrebt.

Zusatz von Antimon verschiebt, wie oben schon gesagt, in entgegengesetztem Sinne. Die in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Auch in diesem Falle strebt die Verschiebung einem Maximum zu.

Die Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei gleichmoligem Zusatz von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zur Salzphase und Sb zur Metallphase sind in Tabelle 3 eingetragen.

Um den Anteil der Zusatzmittel an den Verschiebungen besser zu erkennen, wurden Reihen von Versuchen angestellt, bei denen beide Phasen verschieden stark mit Zusatzmengen versetzt wurden.

Tabelle 3.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zur Salzphase und Sb zur Metallphase in gleichem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Atom-% Pb	Mol-% PbCl_2
von 1 Mol der Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Mol der Metallphase zur Molzahl des Zusatzes		
1 : 0	1 : 0	85,9 } 85,7 85,6 }	14,1 14,4
1 : $\frac{1}{2}$	1 : $\frac{1}{2}$	84,7 } 85,1 85,5 }	15,3 14,5
1 : 1	1 : 1	85,5 } 85,8 86,0 }	14,5 14,0
1 : 2	1 : 2	90,1 } 90,0 89,9 }	9,9 10,1
1 : 3	1 : 3	91,4 } 91,2 91,0 } 90,9 }	8,6 8,0 9,1
1 : 4	1 : 4	91,4 } 91,5 91,6 }	8,6 8,4

- Reihe 1: Salzphase mit 1 fachem Zusatz von NaCl + KCl,
Metallphase mit 0—9 fachem Zusatz. Tabelle 4, Fig. 2,
- Reihe 2: Salzphase mit 2 fachem Zusatz,
Metallphase mit 0—6 fachem Sb-Zusatz. Tabelle 5, Fig. 2.
- Reihe 3: Salzphase mit 0—3 fachem Zusatz,
Metallphase mit 1 fachem Sb-Zusatz. Tabelle 6, Fig. 2.
- Reihe 4: Salzphase mit 0—6 fachem Zusatz,
Metallphase mit 2 fachem Sb-Zusatz. Tabelle 7, Fig. 2.

Tabelle 4.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von KCl + NaCl zur Salzphase und Sb zur Metallphase in verschiedenem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Verhältnis der Mole		
von 1 Molder Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Molder Metallphase zur Molzahl des Zusatzes	der Zusätze selbst	Atom- ^o / ₁₀₀ Pb	Mol- ^o / ₁₀₀ PbCl ₂
1 : 1	1 : 0	1 : 0	91,3	8,7
			88,9	11,1
			91,5	8,5
			91,5	8,5
1 : 1	1 : 1/3	1 : 1/3	88,3	11,7
			88,6	11,4
1 : 1	1 : 1/2	1 : 1/2	87,8	12,2
			87,1	12,9
1 : 1	1 : 1	1 : 1	85,5	14,5
			86,0	14,0
1 : 1	1 : 2	1 : 2	85,1	14,9
			85,2	14,8
1 : 1	1 : 3	1 : 3	83,9	16,1
			85,6	14,4
			84,5	15,5
			84,3	15,7
1 : 1	1 : 9	1 : 9	83,1	16,9
			83,0	17,0

Tabelle 5.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von KCl + NaCl zur Salzphase und Sb zur Metallphase in verschiedenem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Verhältnis		
von 1 Molder Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Molder Metallphase zur Molzahl des Zusatzes	der Molzahlen der Zusätze	Atom- ^o / ₁₀₀ Pb	Mol- ^o / ₁₀₀ PbCl ₂
1 : 2	1 : 0	2 : 0	93,3	6,7
			93,7	6,3
			93,9	6,1
1 : 2	1 : 2/3	2 : 2/3	90,2	9,8
			90,4	9,6
1 : 2	1 : 1	2 : 1	89,3	10,7
			89,7	10,3
1 : 2	1 : 2	2 : 2	90,1	9,9
			89,9	10,1
			90,1	9,9
1 : 2	1 : 4	2 : 4	89,5	10,5
			89,2	10,8
1 : 2	1 : 6	2 : 6	89,0	11,0
			88,0	12,0
			86,8	13,2
			87,3	12,7

Aus den Tabellen und den Kurven ist leicht zu ersehen, daß Zusätze zur Salzphase wesentlich stärker verschiebend wirken als gleichmolige Zusätze zur Metallphase.

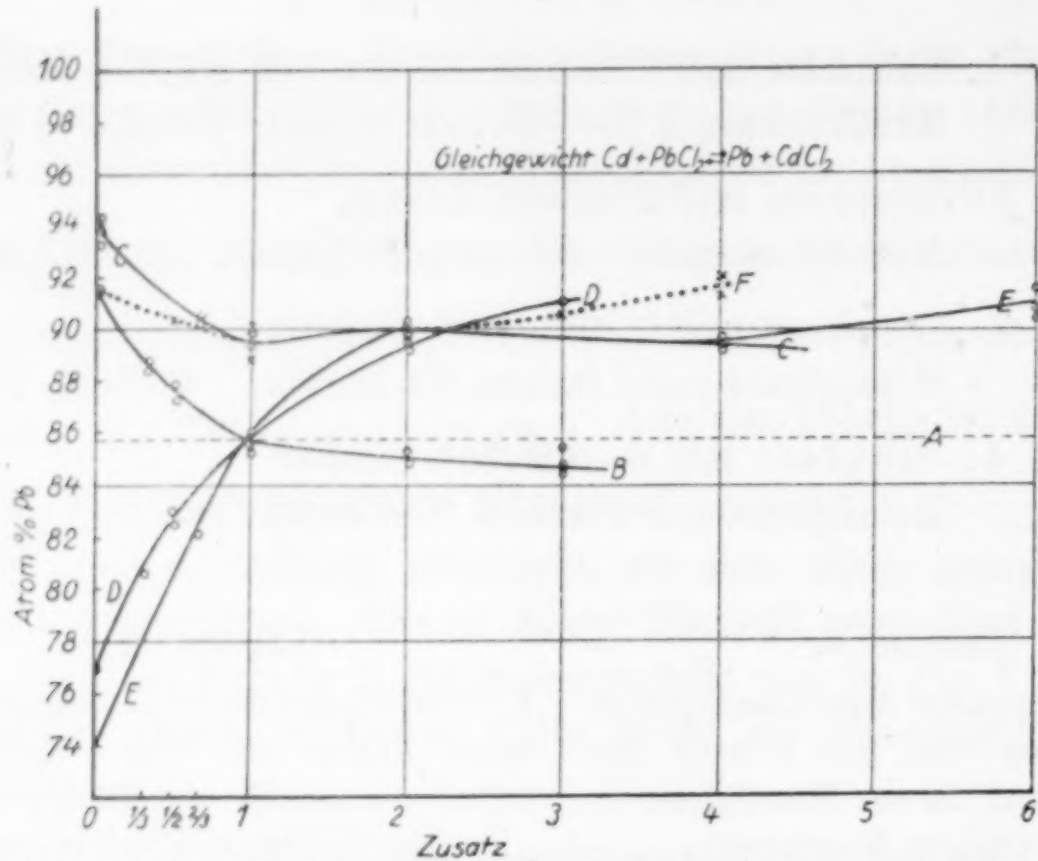


Fig. 2. Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusätze.

Kurve A: ohne Zusatz,	Kurve D: SPH: 0—3 fach, MPH: 1 fach
„ B: SPH: 1 fach, MPH: 0—3 fach	„ E: „ 0—6 „ „ 2 „
„ C: „ 2 „ „ 0—4 „	„ F: „ 1 „ „ 0—4 „

Kurven B—E bei Sb-Zusatz. Kurven F bei Bi-Zusatz.

Tabelle 6.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von KCl + NaCl zur Salzphase und Sb zur Metallphase in verschiedenem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Verhältnis		
von 1 Mol der Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Mol der Metallphase zur Molzahl des Zusatzes	der Molzahlen der Zusätze	Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂
1 : 0	1 : 1	0 : 1	77,0 76,7	23,0 23,3
1 : 1/3	1 : 1	1/3 : 1	80,7 80,8	19,3 19,2
1 : 1/2	1 : 1	1/2 : 1	82,5 83,1	17,5 16,9
1 : 1	1 : 1	1 : 1	85,5 86,0	14,5 14,0
1 : 2	1 : 1	2 : 1	89,3 89,7	10,7 10,3
1 : 3	1 : 1	3 : 1	91,0 90,8	9,0 9,2

Tabelle 7.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von KCl + NaCl zur Salzphase und Sb zur Metallphase in verschiedenem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Verhältnis		
von 1 Mol der Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Mol der Metallphase zur Molzahl des Zusatzes	der Molzahlen der Zusätze	Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂
1 : 0	1 : 2	0 : 2	74,1 74,1 73,6	25,9 25,9 26,4
1 : 2/3	1 : 2	2/3 : 2	82,3 82,1	17,7 17,9
1 : 1	1 : 2	1 : 2	85,1 85,2	14,9 14,8
1 : 2	1 : 2	2 : 2	90,1 89,9	9,9 10,1
1 : 4	1 : 2	4 : 2	89,4 89,6	10,6 10,4
1 : 6	1 : 2	6 : 2	90,4 91,3 90,7 90,6	9,6 8,7 9,3 9,4

Um nun diejenigen Zusammensetzungen zu ermitteln, bei denen die Verschiebungen durch den Zusatz der einen Phase gerade die durch den Zusatz zur anderen Phase hervorgerufene aufhebt, wurden die gewonnenen Resultate in ein Raumdiagramm eingetragen (Fig. 3).

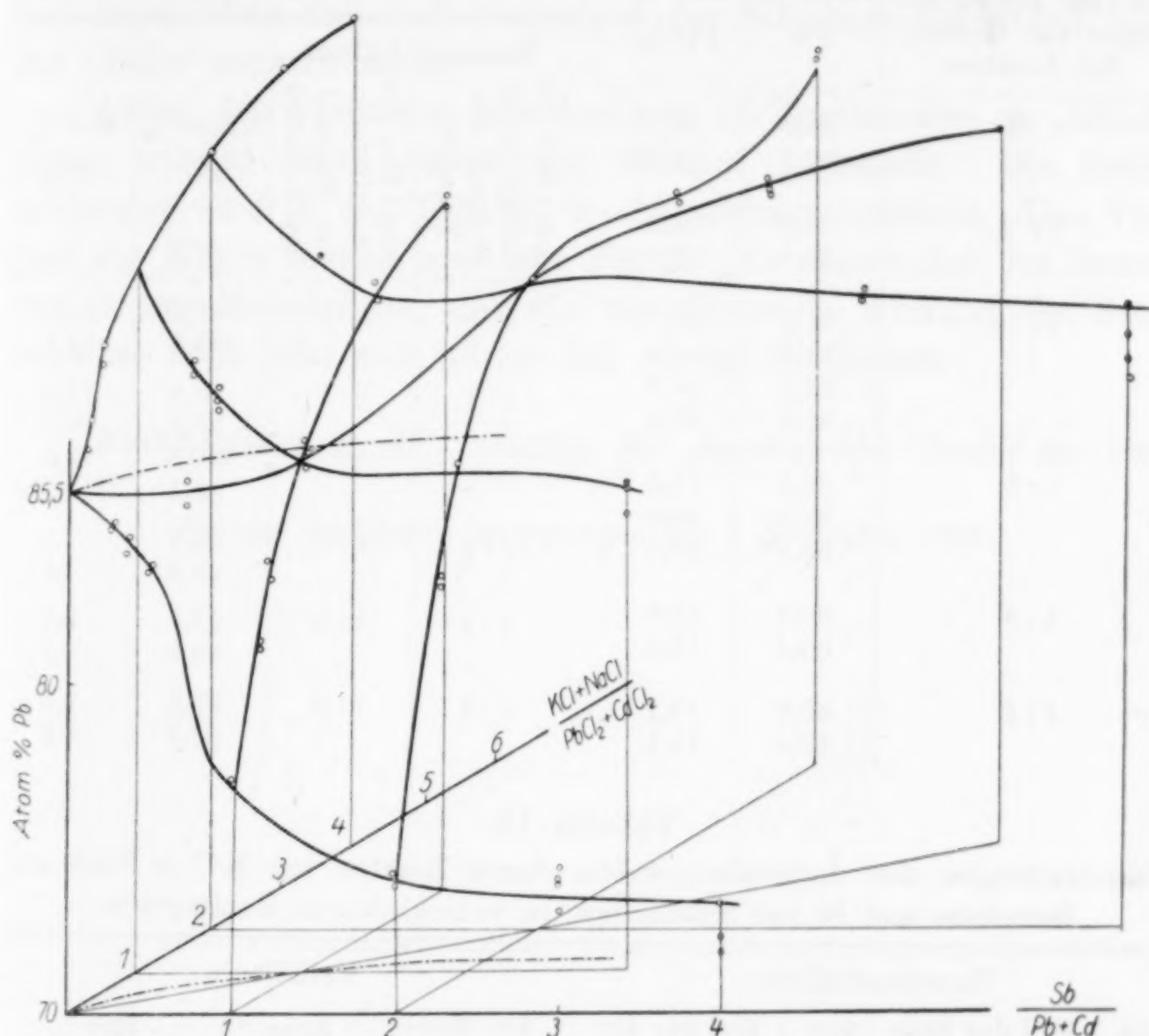


Fig. 3. Räumliche Darstellung der Verschiebungen des Gleichgewichts $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$.

Als x -Achse wurde der Zusatzgrad von Sb zur Metallphase verwendet, d. h. $\frac{\text{Sb}}{\text{Pb} + \text{Cd}}$. Als y -Achse der Zusatzgrad von NaCl + KCl zur Salzphase, d. h. $\frac{\text{KCl} + \text{NaCl}}{\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2}$, und als z -Achse die Zusammensetzung der Metallphasen in Atomprozenten Pb, d. h. $\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Cd}} \cdot 100$.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 3 zeigt den Schnitt der Verschiebungsfläche (die durch die einzelnen aufgenommenen Kurven festgelegt ist) mit der Ebene, parallel zur x, y -Ebene, die durch den Äquivalenzpunkt des Systems ohne Zusatz geht. ($x = 0, y = 0, z = 85,5$).

Tabelle 8.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von Bi zur Metallphase.

Zusatzverhältnis von 1 Mol der Metall- phase zur Molzahl des Zusatzes	Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂
1 : 0	85,9	14,1
	85,6	14,4
1 : 1/2	81,0	19,0
	80,5	19,5
1 : 1	81,9	18,1
	81,9	18,1
	82,1	17,9
	81,5	18,5
1 : 2	82,5	17,5
	82,0	18,0
	80,0	20,0
1 : 3	80,4	19,6
	80,4	19,6
1 : 4	80,9	19,1
	80,4	19,6

Tabelle 9.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusatz von KCl + NaCl zur Salzphase und Bi zur Metallphase in gleichem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂
von 1 Mol der Salzphase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Mol der Metallphase zur Molzahl des Zusatzes		
1 : 0	1 : 0	85,9	14,1
		85,6	14,4
1 : 1	1 : 1	88,8	11,2
		89,3	10,7
		90,0	10,0
		88,1	11,9
1 : 2	1 : 2	92,7	7,3
		92,5	7,5
1 : 3	1 : 3	93,2	6,8
		93,3	6,7
1 : 4	1 : 4	93,5	6,5
		93,2	6,8

Tabelle 10.

Verschiebungen des Äquivalenzpunktes durch Zusätze von KCl + NaCl zur Salzphase und Bi zur Metallphase in verschiedenem Zusatzgrade.

Zusatzverhältnis		Verhältnis		
von 1 Mol der Salz- phase zur Molzahl des Zusatzes	von 1 Mol der Me- tallphase zur Mol- zahl des Zusatzes	der Mol- zahlen der Zusätze	Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂
1 : 1	1 : 0	1 : 0	91,3	8,7
			88,9	11,1
			91,5	8,5
			91,5	8,5
1 : 1	1 : 1/2	1 : 1/2	90,3	9,7
			90,4	9,6
1 : 1	1 : 1	1 : 1	90,0	10,0
			88,1	11,9
			88,8	11,2
			89,3	10,7
1 : 1	1 : 2	1 : 2	90,5	9,5
			89,7	10,3
1 : 1	1 : 3	1 : 3	90,4	9,6
			92,8	7,2
1 : 1	1 : 4	1 : 4	91,1	8,9
			92,0	8,0

Aus der Projektion dieser Linie in die x, y -Grundebene kann man die Mengen der Zusätze ablesen, die erforderlich sind, um trotz Zusatzes keine Verschiebungen des Äquivalenzpunktes zu erhalten. Man sieht, daß der Zusatz zur Metallphase der 1—4fache sein kann, ohne daß man denjenigen zur Salzphase wesentlich über das 1fache steigern muß.

Außer den Versuchen mit Antimon als Zusatzmittel zur Metallphase wurden auch einige mit Wismut angestellt. Die Beobachtungen sind in den Tabellen 8—10 zusammengestellt. Den Verlauf der Kurve ersieht man aus Fig. 2. Es erwies sich bei Zusatz von Bi zur Metallphase, daß die verschiebende Wirkung des Salzzusatzes noch sehr viel stärker ist, als bei Sb-Zusatz.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1928.

Der Verteilungssatz. I.

Der ideale Verteilungssatz in Molenbruchform.

VON RICHARD LORENZ.

§ 1. Die meist übliche Form des Verteilungssatzes.

Das Gesetz, nach welchem sich die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, welche zwei Phasen bilden, regelt, wird in der Mehrzahl der Fälle folgenderweise formuliert:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{konst.} \quad (1)$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 „Konzentrationen“ des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen. Aber unter diesen Konzentrationen versteht man „Normalitäten“, „Molaritäten“ (Anzahl der Mole in der Volumeinheit, z. B. im Liter), mit anderen Worten Volumkonzentrationen. Diese Formulierung ist ohne Zweifel von allen diesbezüglichen Möglichkeiten die schlechteste. Sie setzt nämlich nicht nur verdünnte Lösungen in dem Sinne voraus, daß darin noch die Gasgesetze (für den osmotischen Druck) gelten, sondern sie enthält noch andere Vernachlässigungen, wie z. B. diejenige, daß bei Zusatz des gelösten Stoffes zu den Lösungsmitteln die Volume oder die Dichten nicht geändert werden. Diese Zusammenhänge sind leicht einzusehen. Volumkonzentrationen sind Anzahl der Mole n im Volum v

$$c = \frac{n}{v}$$

für die beiden Phasen also:

$$c_1 = \frac{n_1}{v_1} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{n_2}{v_2}, \quad (2)$$

worin n_1 und n_2 die Anzahl der gelösten Mole in den beiden Phasen und v_1 und v_2 deren Volume (nach der Auflösung) sind. Also ist:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{v_2}{v_1} = \text{konst.} \quad (3)$$

Das Verhältnis der Volume ist nur solange konstant als die Dichten der Lösungsmittel durch den Lösevorgang nicht in besonderer Weise beeinflußt werden.

Daß dem Verteilungssatz in dieser Form erfahrungsgemäß eine nur geringe Gültigkeit zukommt, ist wiederholt von vielen Autoren hervorgehoben worden und wird sogar in einigen Lehrbüchern erwähnt.

§ 2. Eine andere Form des Verteilungssatzes.

NERNST hat darauf aufmerksam gemacht, daß man in vielen Fällen einen besseren Anschluß des Verteilungssatzes an die Beobachtungen erzielt, wenn man auf die Verschiedenheit der Molekulargröße achtet, die ein Stoff in Lösungsmitteln haben kann. Von diesen Abweichungen vom Verteilungssatz soll jedoch im Nachfolgenden zunächst nicht die Rede sein, hingegen muß hervorgehoben werden, daß NERNST die „Konzentrationen“ c_1 und c_2 sachgemäß nicht nach „Normalitäten“ oder „Molaritäten“ rechnet, sondern in die Formel des Verteilungssatzes die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes bezogen auf ein bestimmtes Volum (z. B. 10 cm³) der ursprünglichen Flüssigkeiten der Phasen einsetzt. Nach dieser Auffassung hieße der Verteilungssatz

$$\frac{n_1}{n_2} = \text{konst.} \quad (4)$$

Diese wesentlich bessere Definition der Konzentrationen für den Verteilungssatz scheint merkwürdigerweise noch nicht die genügende Beachtung gefunden zu haben, denn man findet immer wieder in der Literatur den Verteilungssatz nach Gleichung (1) berechnet.

§ 3. Die Molenbruchform des Verteilungssatzes.

Der Verteilungssatz läßt sich auch in Molenbruchform schreiben. Er lautet dann:

$$\frac{x}{y} = \text{konst.} \quad (5)$$

Hierin sind x und y die Molenbrüche des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen. Sind n_1 und n_2 die (absoluten) Zahlen der Mole des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen, und m_1 und m_2 die Anzahl der Mole der angewendeten Phasen, dann sind die Molenbrüche:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{n_1}{n_1 + m_1} & 1 - x &= \frac{m_1}{n_1 + m_1} \\ y &= \frac{n_2}{n_2 + m_2} & 1 - y &= \frac{m_2}{n_2 + m_2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

x und y beziehen sich auf den sich verteilenden Stoff, $1 - x$ und $1 - y$ auf die beiden Lösungsmittel.

§ 4. Thermodynamische Ableitung der Molenbruchform des idealen Verteilungssatzes.

Nachfolgende Ableitung zeigt, daß die Molenbruchform des Verteilungssatzes der exakteste Ausdruck dieses Gesetzes ist. Da bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln im allgemeinen eine Volumveränderung nicht nur wahrscheinlich ist, sondern jedenfalls eintreten wird, so wird im Nachfolgenden zur Ableitung des Verteilungssatzes mit dem thermodynamischen Potential gerechnet, welches diejenige Funktion ist, die (im Gegensatze zur freien Energie) angewendet werden soll, wenn die Volumina sich in einem System verändern. Wir ziehen die Volumänderungen durch Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel also von vornherein in Rechnung.

Der Verteilungssatz ergibt sich dann sofort aus dem System der molaren Potentiale¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= K_1 + RT \ln x \\ \mu_2 &= K_2 + RT \ln(1 - x) \\ \mu_3 &= K_3 + RT \ln y \\ \mu_4 &= K_4 + RT \ln(1 - y) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

und zwar in der folgenden Weise:

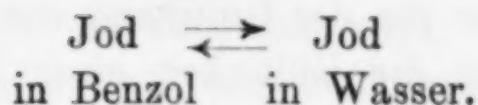
Zwischen zwei praktisch nicht mischbaren flüssigen Phasen (z. B. Wasser und Benzol) sei ein Stoff verteilt (z. B. Jod); es betragen dann die Molenbrüche in den beiden Phasen wie oben in Gl. (6) bereits dargelegt, x und $1 - x$ in der einen Phase (z. B. Wasser), y und $1 - y$ in der anderen (z. B. Benzol). Hierbei sollen sich x und y auf den sich verteilenden Stoff beziehen (z. B. Jod), während $1 - x$ und $1 - y$ die beiden Lösungsmittel betreffen (z. B. Wasser und Benzol). Es sind also in diesem System vier molare Potentiale $\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4$ siehe Gl. (7) vorhanden, welche sich auf die Mengen x , $1 - x$, y , $1 - y$ beziehen. In Gl. (7) sind $K_1 K_2 K_3 K_4$ Konstanten und RT hat die übliche Bedeutung.

Das sich einstellende Gleichgewicht ist:



¹⁾ Diese werden hier in der Form benutzt wie sie in RICH. LORENZ, „Das Gesetz der chemischen Massenwirkung“, Leipzig 1927 (Leopold Voss), S. 60 Gl. (36) wiedergegeben sind. (Dieses Buch wird im folgenden mit M.W.G., Leipzig 1927 zitiert werden). Über molare Potentiale siehe besonders J. J. VAN LAAR, Z. phys. Chem. 63 (1908), 216; 64 (1908), 257; 66 (1908), 197 72 (1910), 723. Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906. Lehrbuch der mathemat. Chemie. Leipzig 1901 (Joh. Ambr. Barth).

also beispielsweise



Da die Gleichgewichte von beiden Seiten zu erreichen sind, wird immer zur Einstellung des Gleichgewichtes der sich verteilende Stoff von der einen Phase in die andere sich begeben. Im Gleichgewicht ist das molare Potential des sich verteilenden Stoffes in der einen Phase gleich demjenigen in der anderen Phase. Es ist also dann [siehe Gl. (7)]

$$\mu_1 = \mu_3. \quad (8)$$

Entnimmt man diese Größen den Gl. (7), so ergibt sich

$$K_1 + RT \ln x = K_3 + RT \ln y \quad (9)$$

und weiter

$$\frac{K_3 - K_1}{RT} = \ln \frac{x}{y}. \quad (10)$$

Halten wir die Temperatur konstant und nennen diese isotherme Konstante

$$\frac{K_3 - K_1}{RT} = \ln K, \quad (11)$$

so ist Gl. (10)

$$\ln \frac{x}{y} = \ln K \quad (12)$$

oder

$$\frac{x}{y} = \text{konst.} \quad (13)$$

Dies aber ist der Verteilungssatz in Molenbrüchen ausgedrückt.¹⁾ Er ist in dieser Form thermodynamisch gewonnen, ohne jede weitere

¹⁾ Die Darstellung des Verteilungssatzes nach Molenbrüchen ist für den Theoretiker nichts Neues. Abgesehen von den oben S. 348, Anm. 1 angeführten Zitaten der Arbeiten von J. J. VAN LAAR rechnet ja, wie bekannt. MAX PLANCK in seinen klassischen und grundlegenden „Vorlesungen über Thermodynamik“ in allen Auflagen konsequent immer nach Molenbrüchen (Verteilungssatz siehe daselbst z. B. V. Auflage, Leipzig 1917, S. 257, § 274 und S. 266, § 278). Bedauerlicherweise nennt MAX PLANCK diese Molenbrüche „Konzentrationen“ und bezeichnet sie überdies noch mit den Buchstaben c_1, c_2, c_3, \dots . Dies hat in den Kreisen unaufmerksamer Fachgenossen schon zu Irrtümern geführt.

Eine außerordentlich interessante Stelle über das Wesen des Verteilungssatzes, die sich durch besondere Klarheit auszeichnet, finde ich in dem noch von F. W. KÜSTER bearbeiteten Teile der Einleitungsbände zum Handbuch der Chemie von GMELIN-KRAUT, „Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie“ von F. W. KÜSTER und A. THIEL“ Bd. I (Heidelberg 1913) S. 425. Es heißt hier: Bisher war es nun allgemein üblich, den Verteilungskoeffizienten schlechthin als das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Lösungsmitteln zu definieren. Es läßt sich aber gar nicht erwarten, daß dieses Verhältnis konstant bleibt, wenn man Lösungen sehr verschiedener Konzentration ins Auge faßt. Denn der Zusammenhang des

Voraussetzung, als nur die der Gültigkeit der idealen Gasgleichung in den Lösungen oder die Gültigkeit einer Zustandsgleichung für solche Lösungen, die man als „ideale Lösungen“ bezeichnen soll.¹⁾ Beide Arten von Zustandsgleichungen sind in den Formeln der molaren Potentiale [Gl. (7)] enthalten.

§ 5. Vertiefung des Beweises.

Es könnte noch zweifelhaft erscheinen, ob der Ansatz [siehe S. 349, Gl. (8)]

$$\mu_1 = \mu_3$$

vollkommen einwandfrei ist. Er läßt sich aber auf folgende Weise beweisen. Das thermodynamische Potential²⁾

$$Z = U - TS + pv \quad (14)$$

(Z = thermodynamisches Potential, U = Energie, T = abs. Temperatur, S = Entropie, p = Druck, v = Volum)

Verteilungssatzes mit dem HENRY'schen Satz lehrt ja ohne weiteres, daß der Verteilungskoeffizient nur dann konstant bleiben könnte, wenn der Partialdruck des gelösten Stoffes seiner räumlichen Konzentration proportional wäre. Die Untersuchung der Partialdrucke binärer Flüssigkeitsgemische hat nun ergeben, daß die Partialdrucke im idealen Grenzfalle den Molenbrüchen proportional sind. Man muß also erwarten, daß sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln so verteilt, daß nicht das Verhältnis der Volumkonzentrationen konstant bleibt, sondern das Verhältnis der Molenbrüche oder Molprozent. Räumliche Konzentration und molenprozentische Konzentration gehen aber im allgemeinen nur parallel, solange es sich um stark verdünnte Lösungen handelt. Deshalb versagt der Verteilungssatz so oft, auch wenn Komplexbildung nicht vorliegt, wenn eine verdünnte und eine konzentrierte Lösung das Resultat der Verteilung sind. Nur bei verdünnten Lösungen darf man der Einfachheit halber die molprozentische Konzentration durch die räumliche Konzentration ersetzen.

¹⁾ Der Ausdruck „ideale Lösung“ rührt, soviel ich weiß, von VAN LAAR her, der die Zustandsgleichungen für solche Gemische erörtert hat. Die ausführliche Darlegung, dieser leider viel zu wenig bekannten und beachteten Angelegenheit würde hier jedoch zu weit führen. Deshalb sei nur erwähnt, daß es sich um den vereinfachten Fall handelt, wonach die durch Anwendung der Gleichung von VAN DER WAALS auf flüssige Gemische hervortretende und in die Formel des molaren Potentials eingehende Größe α [siehe M.W.G. Leipzig 1927, S. 70, Gl. (39) und S. 67 Gl. (20)] gleich Null wird. In beiden Fällen, ideales Gasgesetz oder ideale Flüssigkeit, resultieren für die molaren thermodynamischen Potentiale der betreffenden Komponenten die oben S. 348 unter Gleichung (7) angeführten Formeln. Nur die Konstanten K besitzen eine von einander verschiedene Bedeutung, indem bei den idealen Flüssigkeiten in diesen Konstanten noch die der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung entstammenden Ausdrücke $\frac{a}{v}$ und $\ln \frac{a}{v}$ enthalten sind, was bei idealen Gasen natürlich nicht der Fall ist.

²⁾ M.W.G., Leipzig 1927. S. 49 und 53.

ist eine Funktion, die ein Minimum wird, wenn ein System den Gleichgewichtszustand erreicht hat und darin ausruht. Eine Veränderung der Zahl der Moleküle von einem Orte des Systems zum anderen tritt dann nicht mehr ein. Es muß also im Minimum sein:

$$dZ = 0. \quad (15)$$

Nun ist aber bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} dn_2 + \frac{\partial Z}{\partial n_3} dn_3 + \frac{\partial Z}{\partial n_4} dn_4 = 0. \quad (16)$$

Beziehen wir n_2 und n_4 auf die Anzahl der Mole der beiden Lösungsmittel (z. B. Wasser und Benzol), so ist, da bei den Verteilungsversuchen diese Anzahl jeweils ein für allemal gegeben ist,

$$\left. \begin{array}{ll} n_2 = \text{konst.} & \text{und} & n_4 = \text{konst.} \\ \text{oder} & & \\ dn_2 = 0 & \text{und} & dn_4 = 0. \end{array} \right\} \quad (17)$$

In obiger Gl. (16) fallen daher die Glieder mit dn_2 und dn_4 fort. Die Verteilung des Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln geschieht ferner in der Weise, daß die Anzahl der Mole des sich verteilenden Stoffes (bei jedem Versuch) gegeben ist. Wenn ein Teil des Stoffes aus der einen Phase in die andere übergeht, verschwinden aus der einen Phase so viel Mole, als in der anderen auftauchen. Daher ist

$$dn_1 = -dn_3. \quad (18)$$

Mithin wird Gl. (16) unter Berücksichtigung von Gl. (17) und Gl. (18)

$$\frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 - \frac{\partial Z}{\partial n_3} dn_3 = 0, \quad (19)$$

oder

$$\frac{\partial Z}{\partial n_1} = \frac{\partial Z}{\partial n_3}. \quad (20)$$

Nun sind aber die molaren Potentiale definitionsgemäß

$$\frac{\partial Z}{\partial n_1} = \mu_1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial Z}{\partial n_3} = \mu_3. \quad (21)$$

Also [Gl. (20)]

$$\mu_1 = \mu_3,$$

was zu beweisen war.

§ 6. Ungleiche Molekulargröße des verteilten Stoffes.

Wenn der sich verteilende Stoff in den Phasen ungleiche Molekulargröße besitzt, so ist an Stelle von Gl. (8) zu schreiben

$$v_1 \mu_1 = v_3 \mu_3, \quad (22)$$

worin v_1, v_2 die Anzahl der Mole bedeutet, welche die Molekulargröße bildet. Es wird dann der Verteilungssatz Gl. (13) zu

$$\frac{x^{v_1}}{y^{v_2}} = \text{konst.} \quad (23)$$

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die primäre thermodynamische Form des Verteilungssatzes seine Molenbruchform ist. Diese ist daher auch der exakteste Ausdruck desselben. Der Verteilungssatz lautet in dieser Form

$$\frac{x}{y} = \text{konst.},$$

worin x und y die Molenbrüche des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen (bei gleicher Molekulargröße des gelösten Stoffes in diesen) bedeuten.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1928.

Über die Bindung der Alkalimetalle durch Kohlenstoff. II.¹⁾

Von KARL FREDENHAGEN und HERMANN SUCK.

Mit 5 Figuren im Text.

Einleitung.

FREDENHAGEN und CADENBACH fanden, daß Kalium und Graphit aufeinander einwirken und daß hierbei unter geeigneten Versuchsbedingungen Produkte von bestimmter, nur von der Temperatur abhängiger Zusammensetzung entstehen, wobei die vom Kohlenstoff aufgenommene Kaliummenge bei einem bestimmten Druck des Kaliumdampfes sprunghaft ansteigt. Um die Frage nach der Art der Bindung des Kaliums durch den Kohlenstoff zu klären, wurden in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungsmethoden verbessert und dann nochmals Versuche mit Kalium oder Natrium einerseits und je einer Modifikation der Kohlenstoffarten andererseits ausgeführt, um so festzustellen, in welcher Weise eine Änderung der Oberflächengestaltung des Kohlenstoffs für die Versuchsergebnisse eine Rolle spielt.

Verwendete Materialien.

Für die Versuche wurden die reinsten Graphit- und Rußsorten verwendet, welche uns die Firma Gebr. Siemens, Berlin-Lichtenberg, zur Verfügung stellte.

Der Aschegehalt des Graphits war unter 0,3%. Der Graphit wurde, bevor er auf das Kalium einwirkte, etwa 2 Stunden im Vakuum auf etwa 500° erhitzt, um adsorbierte Gase zu entfernen.

Der Ruß, der durch unvollkommene Verbrennung von Teerölen, die bei der Destillation von Steinkohlenteer anfallen, gewonnen war, hinterließ keine Asche. Auf die Vorbehandlung des Rußes kommen wir später zurück.

Vorbehandlung und Reinigung des Kaliums.

Die Kaliumkugeln wurden zur Vorreinigung mit einem Holzklotz zu Würfeln geformt, durch Abschneiden der obersten Schicht

¹⁾ Die erste Arbeit siehe KARL FREDENHAGEN und GUSTAV CADENBACH: Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff. Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 249.

vom Oxyd befreit und in ein etwa 55 cm langes, unten abgeschmolzenes Glasrohr von etwa 3,5 cm Durchmesser, in dem sich in $\frac{1}{3}$ Rohrhöhe ein Drahtnetz befand, gebracht. Das so gefüllte Rohr wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und das Kalium durch langsames Erwärmen zum Schmelzen gebracht. Das flüssige Kalium läuft dann durch das Netz und sammelt sich im unteren Rohrteil an. Nachdem das Rohr erkaltet ist, wird es unterhalb des Drahtnetzes abgeschnitten, der untere, das gereinigte Kalium enthaltende Rohrteil bis zum Schmelzpunkt des Kaliums erwärmt und in das geschmolzene Kalium ein Glasrohr von etwa 1,50 m Länge und 8 bis 9 mm lichter Weite eingetaucht. Das eingetauchte Rohr wurde durch eine Wasserstrahlpumpe langsam evakuiert, wobei das Kalium in die Höhe stieg und in dem Rohr erstarrte.

Um bestimmte Kaliummengen zu erhalten, brauchten dann nur abgemessene Längen des mit Kalium gefüllten Rohres abgeschnitten zu werden.

Die Hauptreinigung fand durch Überdestillieren im Vakuum statt. Die Vorreinigung des Natriums geschah in der gleichen Weise.

Verbesserung der Versuchsbedingungen.

Um bessere Versuchsbedingungen zu erzielen, wurde nach verschiedenen Vorversuchen die folgende Versuchsrohranordnung benutzt.

Das vorgereinigte Kalium wurde von *F* (Fig. 1) im Vakuum nach *E* destilliert und das Rohr bei *C* und *A* an der Quecksilberpumpe abgeschmolzen. Bei *B* wurde um das gründlich entgaste Rohr eine Spirale aus dünnem Eisendraht gelegt und durch diesen, sobald das Gleichgewicht eingestellt war, ein kräftiger Strom geschickt, der das Abschmelzen bei *B* im Ofen bei den Temperaturen des Gleichgewichts bewirkte. Hierdurch wurde erreicht, daß, nachdem das Gleichgewicht eingestellt war, beim Abschmelzen des Rohrteils *D* vom Rohrteil *E* eine Verschiebung des Gleichgewichts nicht mehr eintreten konnte.

Die Spannungsschwankungen des städtischen Leitungsnetzes wurden durch einen von G. CADENBACH konstruierten Regler ausgeglichen ($\pm 1\%$), der nach dem bekannten Prinzip der Steuerung eines Quecksilberkontakts durch die thermische Ausdehnung einer Gasfüllung arbeitet; als solche wird Wasserstoff verwandt.

Das Öffnen und Schließen des Stromes findet in diesem Regler zwischen einer Wolframdrahtspitze und einer Quecksilberkuppe statt. Bei Beanspruchungen bis zu 3 Amp. und 20 Volt arbeitet der Wolf-

ram-Quecksilberkontakt auch im monatelangen Dauerbetrieb einwandfrei. Die Quecksilberoberfläche bleibt vollkommen blank.

Die in der Arbeit aufgeführten Tabellen besitzen 5 Spalten. Die erste Spalte enthält die Temperaturen der Kaliumseite, die zweite die Zeitdauer, während der das Versuchsrohr im Ofen war. Die dritte Spalte gibt den Kaliumdampfdruck in Millimetern wieder. In der vierten und fünften Spalte wird die aufgenommene Kaliummenge pro g Graphit in g und pro Mol Graphit in Mol angegeben. Die in den Spalten 4 und 5 angegebenen Kaliummengen wurden dadurch erhalten, daß das bei A und B abgeschmolzene Rohrstück (Fig. 1) nach dem Einstellen des Gleichgewichts unter Berücksichtigung des Auftriebs gewogen und von diesem Gewicht das Gewicht des eingewogenen Graphits und das Leergewicht des Glases ab-

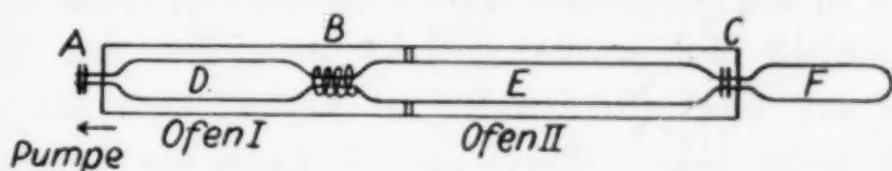


Fig. 1.

gezogen wurde. Diese Bestimmung des Kaliums ist genauer als die früher angewandte maßanalytische, da beim Öffnen der Rohrinhalt zum Erglühen kommt und dabei zum Teil verdampft. Außerdem kann nur, wenn das Graphitkalium zum starken Erglühen kommt, das Kalium aus dem Graphitkalium durch einfaches Herauswaschen mit H_2O bestimmt werden.

Die Angabe des Kaliumdampfdrucks.

Für den Kaliumdampfdruck wird in der Arbeit der von FLOCK und RODEBUSH¹⁾ nach der Gleichung

$$\log p = -\frac{A}{T} + C;$$

$$A = 4433; \quad C = 7,183$$

berechnete Wert aufgeführt.

Versuche mit Kalium und Graphit.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt, bei der die Temperatur der Graphitseite auf 400° gehalten wurde. Sie zeigt, daß beim Anstieg der Kaliumtemperaturen von 200 auf 256° , entsprechend den Dampfdrucken von

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48 (1926), 2522.

Tabelle 1
(Temperatur der Graphitseite 400°).

Temp. ° C	Zeitdauer in Stunden	Druck in mm	K-Menge pro g Graphit in g	K-Menge pro Mol Graphit in Mol
200	32	0,006	0,1044	0,032
256	32 ¹ / ₄	0,06	0,1585	0,049
284	24	0,17	0,1702	0,052
292,5	36 ¹ / ₂	0,22	0,1952	0,060
294	40 ³ / ₄	0,23	0,3343	0,095
297	21	0,25	0,3456	0,106
301,5	31 ³ / ₄	0,29	0,3413	0,105
320	29 ¹ / ₂	0,51	0,3790	0,116
363	22 ¹ / ₄	1,63	0,4516	0,136
389	38 ¹ / ₂	3,07	0,4944	0,152

0,006—0,06 mm, die gebundene Kaliummenge von 0,032 Mol pro Mol Graphit auf 0,049 Mol wächst. Geht man mit der Temperatur des Kaliums auf 284° (0,17 mm), so ändert sich die gebundene Kaliummenge nicht sehr. Steigt jedoch dann die Temperatur nur um 17°, entsprechend einer Dampfdruckänderung von 0,17 mm auf 0,29 mm, so erhöht sich die gebundene Kaliummenge auf mehr als das Doppelte. Ein weiterer Sprung tritt nicht ein. Von diesem Punkt an wird langsam wachsend eine dem höheren Dampfdruck entsprechende größere Kaliummenge vom Graphit aufgenommen.

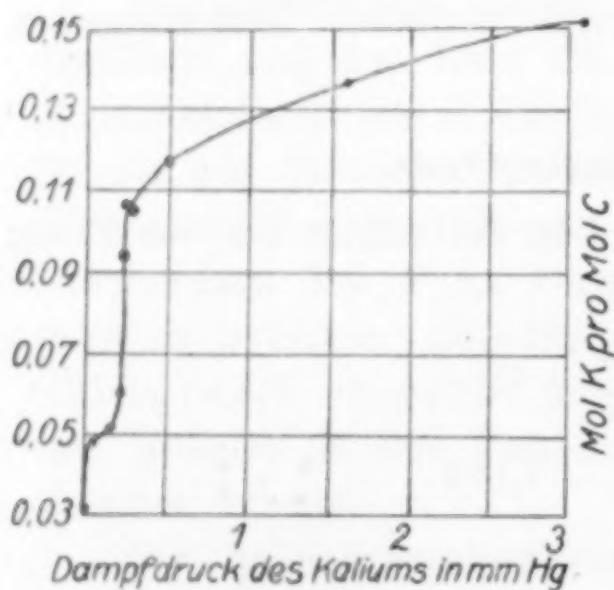


Fig. 2.

Bei unseren Versuchen war im allgemeinen nach 22 Stunden das Gleichgewicht eingestellt. Nur wenn die Temperaturen der Graphit- und der Kaliumseite nahe einander gleich sind, z. B. 400° und 389°, dauert infolge des geringen Diffusionsgefälles die Einstellung der Gleichgewichte erheblich länger.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 sind in Fig. 2 durch graphische Darstellung veranschaulicht.

Als Ordinate ist die Menge des gebundenen Kaliums in Molen, als Abszisse der Dampfdruck des Kaliums in Millimetern aufgetragen. Die Kurve steigt bei einer Dampfdruckänderung von 0,006 mm auf 0,06 mm fast senkrecht zur Abszisse an. Bei den niedrigen Drucken nimmt also die aufgenommene Kaliummenge mit dem Druck rasch

zu. Dann biegt bei 0,17 mm Druck die Kurve scharf um (geringer Anstieg der Kaliumaufnahme!) und geht bei 0,29 mm steil in die Höhe. Weitere Drucksteigerungen bewirken ein langsames Ansteigen der Kurve. Die Aufnahme des Kaliums durch den Graphit vollzieht sich also in zwei deutlichen Stufen. Eine dritte Stufe, die nach früheren Versuchen möglich erschien, war nicht nachzuweisen.

Tabelle 2

(Temperatur der Graphitseite 450°).

Temp. ° C	Zeitdauer in Stunden	Druck in mm	K-Menge pro g Graphit in g	K-Menge pro Mol Graphit in Mol
234	23	0,03	0,1140	0,035
261	22 ¹ / ₂	0,10	0,1343	0,041
313	23 ¹ / ₂	0,41	0,1463	0,045
330	23 ¹ / ₂	0,68	0,1971	0,061
337	23 ¹ / ₂	0,82	0,2944	0,090
340,5	23 ¹ / ₂	0,91	0,3730	0,115
369	23 ¹ / ₂	1,85	0,3960	0,122
402	23	4,12	0,4393	0,135
439	38	9,06	0,4677	0,144

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe niedergelegt, bei der die Temperatur der Graphitseite 450° betrug. Die Temperatur der Graphitseite wurde also verändert.

Würden bei der Bindung des Kaliums durch den Kohlenstoff bestimmt definierte Verbindungen entstehen, so sollte man auf diesem Wege die Änderung der Dissoziationsdrucke erhalten. Handelt es sich jedoch um eine Adsorption, so ergibt sich andererseits, in welchem Maße sich die Adsorptionsisotherme mit der Temperatur verschiebt.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß bei einer Änderung der Kaliumtemperaturen von 234° (0,03 mm) auf 261° (0,10 mm), die gebundene Kaliummenge von 0,035 Mol pro Mol Graphit auf 0,041 Mol ansteigt. Beim Anwachsen der Temperatur von 261° (0,10 mm) auf 313° (0,41 mm) tritt keine große Änderung der aufgenommenen Kaliummenge ein, obgleich der Dampfdruck sich vervierfacht hat. Steigt jedoch dann der Dampfdruck von 0,41 mm (313°) auf 0,91 mm (340,5°), so erhöht sich die gebundene Kaliummenge sprunghaft von 0,045 Mol pro Mol Graphit auf 0,115 Mol. Von 340,5° an tritt dann wieder ein langsames Anwachsen der Kaliummenge ein.

Die in Tabelle 2 enthaltenen Ergebnisse sind, analog Tabelle 1, in Fig. 3 graphisch dargestellt. Der qualitative Kurvenverlauf ist derselbe wie in Fig. 2.

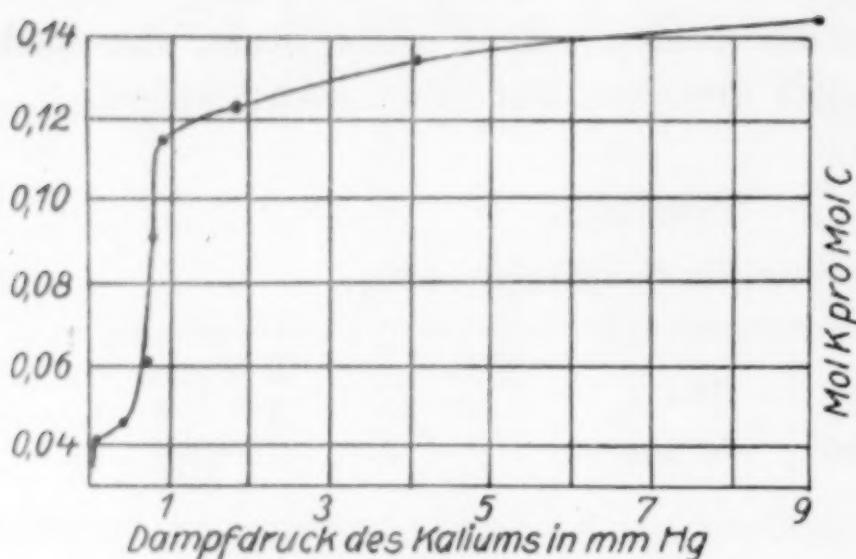


Fig. 3.

Versuche mit Kalium und Ruß.

Durch Versuche mit Kalium und Ruß sollte festgestellt werden, inwiefern sich die Änderung der Oberflächen-gestaltung auf die Ergebnisse auswirkt. Diesen Versuchen stellten sich leider erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Der Ruß, dessen Herstellungsart eingangs beschrieben worden ist, wurde mit Benzol angefeuchtet und zu Pastillen geformt. Darauf wurden diese $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 1000° und 2 Stunden im Vakuum auf etwa 500° erhitzt.

Die folgende Zusammenstellung gibt 3 Versuchsreihen (Temperatur der Rußseite 400°) von verschiedener Dauer wieder.

a) Versuchsdauer unter 20 Stunden.

Temp. $^\circ\text{C}$	Zeitdauer in Stunden	Druck in mm	K-Mengen pro g Ruß in g	K-Menge pro Mol Ruß in Mol
188	19	0,004	0,3728	0,114
202	19	0,007	0,3749	0,115

b) Versuchsdauer 20—24 Stunden.

218	24	0,009	0,2953	0,091
247,5	$20\frac{1}{2}$	0,05	0,3459	0,106
286,5	22	0,18	0,3854	0,118
388	$22\frac{1}{2}$	2,99	0,5714	0,175

c) Versuchsdauer über 40 Stunden.

195,5	$40\frac{3}{4}$	0,005	0,2454	0,075
230	$41\frac{1}{2}$	0,02	0,2727	0,084

Eine Gesamtzusammenstellung ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

(Temperatur der Rußseite 400°).

Temp. ° C.	Zeitdauer in Stunden	Druck in mm	K.-Menge pro g Ruß in g	K.-Menge pro Mol Ruß in Mol
188	19	0,004	0,3728	0,114
195,5	40 ³ / ₄	0,005	0,2454	0,075
202	19	0,007	0,3749	0,115
218	24	0,009	0,2953	0,091
230	41 ¹ / ₂	0,02	0,2727	0,084
247,5	20 ¹ / ₂	0,05	0,3459	0,106
286,5	22	0,18	0,3854	0,118
333 ¹)	60 ¹ / ₂	0,74	0,3327	0,102
336 ¹)	60	0,80	0,3666	0,113
388	22 ¹ / ₂	2,99	0,5714	0,175

¹) Anders vorbehandelter Ruß.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist nach 20—24 Stunden der Gleichgewichtszustand noch nicht erzielt. Um eindeutig festzustellen, nach welcher Zeit das Gleichgewicht endgültig erreicht ist, wurde versucht, dieses von beiden Seiten aus einzustellen. Einmal wurde, wie bei den früheren Versuchen mit Graphit, der Ruß zunächst mit überschüssigem Kalium übersättigt und dann von diesem Ruß-Kaliumgemisch Kalium bis zur Erreichung des Gleichgewichts abdestilliert. Das andere Mal wurde das Kalium zu dem Ruß hinzudestilliert.

Um möglichst zuverlässige Werte zu erhalten, mußten diese Vergleichsversuche unter völlig gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt werden. Dies wurde erreicht, indem die beiden Versuche in ein und demselben Versuchsrohr durchgeführt wurden.

Das Versuchsrohr hatte folgende Form:

Nach der Beendigung des Versuchs wurde das Versuchsrohr in der schon früher beschriebenen Weise zur gleichen Zeit bei A und B (Fig. 4) abgeschmolzen.

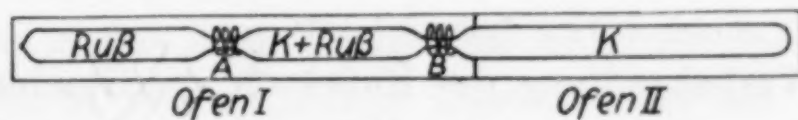


Fig. 4.

Es wurden 2 Versuche dieser Art angesetzt. Der Ruß in diesen beiden Versuchsrohren war jedoch einer verschiedenen Vorbehandlung unterworfen worden, um so festzustellen, ob diese für die Kaliumaufnahmefähigkeit eine Rolle spielt.

Für den ersten Versuch wurde der Ruß zu Pastillen gepreßt, kurz auf etwa 600° und dann im Vakuum $1\frac{1}{2}$ Stunden auf etwa 500° erhitzt.

Für den zweiten Versuch wurde der Ruß nach dem Pressen ebenfalls kurz auf etwa 600° , dann jedoch $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf etwa 1200° erhitzt.

Die Pastillen mußten hierbei, damit sie nicht veraschten, mit Holzkohle überdeckt werden.

Die Ergebnisse waren folgende:

Versuch 1 (Temperatur der Rußseite 400°).

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in Stunden	Druck in mm	K-Menge pro g Ruß in g	K-Menge pro Mol Ruß in Mol
a) { 336	{ 60	{ 0,80	0,3496	0,107
b) { 336	{ 60	{ 0,80	0,3666	0,113

Versuch 2 (Temperatur der Rußseite 400°).

a) { 333	{ $60\frac{1}{2}$	{ 0,74	0,3178	0,098
b) { 333	{ $60\frac{1}{2}$	{ 0,74	0,3327	0,102

Bei den Versuchen 1a und 2a wurde das Kalium zum Ruß destilliert, bei 1b und 2b vom Ruß abdestilliert. Die von beiden Seiten erreichten Werte sind nahezu einander gleich. Hieraus folgt, daß das Gleichgewicht fast eingestellt gewesen ist. Die Einstellung des Gleichgewichts dauert erheblich länger, wenn das Kalium zum Kohlenstoff destilliert wird. Die höheren Werte müssen daher als richtig angenommen werden.

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht im Vergleich mit den schon früher beschriebenen Graphitversuchen hervor,

1. daß unter den gleichen Bedingungen Ruß und Graphit fast dieselben Kaliummengen aufnehmen;
2. daß beim Ruß die Einstellung der Gleichgewichte sehr viel länger als beim Graphit dauert, da selbst nach 60 Stunden der Gleichgewichtszustand durch Hinzudestillieren von Kalium zum Ruß noch nicht völlig erreicht ist;
3. daß die Vorbehandlung des Rußes für die Geschwindigkeit der Aufnahme und Abgabe des Kaliums eine immerhin merkliche Rolle zu spielen scheint.

Aus diesen Gründen wurden weitere Versuche mit Ruß nicht angestellt. Sie unterblieben hauptsächlich deshalb, weil Ruß und Graphit sich dem Kalium gegenüber ungefähr gleich verhielten und infolgedessen neuartige Ergebnisse nicht zu erwarten waren.

Versuche mit Diamant.

Diamant in analoger Weise wie Graphit und Ruß mit Kalium und Natrium zusammengebracht, reagiert in keiner Weise. Auch nach 3stündigem Erhitzen eines Diamanten auf etwa 500° befindet sich dieser vollkommen unbenetzt und überhaupt nicht verändert in dem flüssigen Metall.

Versuche mit Natrium.

Wie FREDENHAGEN und CADENBACH schon feststellten, wirkt Natrium wohl auf Ruß, nicht aber auf Graphit ein. Dieses Verhalten könnte man auf die Oberflächengestaltung des Kohlenstoffs zurückführen, da Ruß eine viel größere Oberfläche als Graphit besitzt. Es läßt sich aber zeigen, daß dies zum mindesten nicht der einzige Grund des verschiedenen Verhaltens ist.

Wird aus ungeglühtem Graphitkalium, über das man vor dem Auswaschen mit Wasser feuchten Wasserstoff leitet, Graphit gewonnen, so wird er sehr stark aufgelockert. Besonders bei Ceylengraphit tritt eine äußerst feine Verteilung ein.

In dieser Weise vorbehandelter Graphit verhält sich aber keinesfalls dem Natrium gegenüber anders als der gewöhnliche Graphit, was jedoch seine Ursache auch darin haben kann, daß die Teilchengröße des Rußes noch nicht erreicht worden ist.

Es wäre wünschenswert, wenn man eine größere Anzahl ähnlicher Versuche, wie sie mit Kalium angestellt worden sind, auch mit Natrium ausführen würde. Um ähnliche Dampfdrucke wie beim Kalium zu erhalten, muß man jedoch bei sehr viel höheren Temperaturen arbeiten. Hierbei entstehen aber Schwierigkeiten, da das Glas vom Natrium stärker als vom Kalium angegriffen wird und infolgedessen den Anforderungen der Versuchsbedingungen nicht gewachsen ist. Aus diesem Grunde konnten einwandfreie Ergebnisse nicht erzielt werden.

Erklärungsversuch der auftretenden Farbunterschiede.

Vor dem in den Figg. 2 und 3 auftretenden Sprung besitzt das Graphitkalium in fein verteiltem Zustand, der bei der Benutzung von Siemensgraphit eintritt, eine dunkelblau-schwarze Farbe. Liegt grobkristalliner Graphit, z. B. Ceylengraphit, vor, so ist die Farbe stahlblau mit deutlich metallischem Glanz. Nach dem Sprung jedoch, d. h. wenn der Graphit mehr Kalium aufgenommen hat, sind die Farben dunkelkupferrot bzw. metallisch-bronzefarben. Bei einer völligen Benetzung des Graphits mit noch mehr Kalium geht in allen

Fällen die Farbe in Silberweiß über. Wird ein silberweißes, grobkristallinisches Graphitkaliumstück in einem Supraxglasrohr mit einer Bunsenflamme erhitzt, so geht die Farbe von Silberweiß über Bronzefarben und Stahlblau in Schwarz über. Unter dem Mikroskop beobachtet man jedoch zwischen dem bronzefarbenen und dem blauen Produkt eine rötliche und zwischen der blauen und der schwarzen Stufe eine grünliche Farbtönung. Diese Zwischentöne sind als Interferenzfarben aufzufassen, da sie sich wie diese mit dem Betrachtungswinkel ändern. Merkwürdigerweise ist die Reihenfolge dieser Farben (Bronzefarben, Rötlich, Blau, Grünlich, Schwarz) derart, daß man auf eine mit der Dauer der Erhitzung anwachsende Schichtdicke schließen muß. Diesen Widerspruch kann man dadurch erklären, daß bei der Erhitzung mit der Bunsenflamme das Graphitkalium keine einheitliche Temperatur besessen hat. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die rötlichen und grünlichen Zwischenfarben sich stets nur stellenweise an dem Graphitkaliumstück zeigen. Ist nämlich die Temperatur des Graphitkaliums örtlich verschieden, so destilliert das Kalium von den heißeren Stellen zu den kälteren und schlägt sich in dünnen Häutchen auf dem Graphitkalium nieder, so typische Interferenzfarben bildend. Dagegen ändert sich die Farbe des bronzefarbenen und blauen Produkts beim Verschieben des Betrachtungswinkels nicht.

Der Beweis, daß bei einheitlicher Temperatur des gesamten Graphitkaliumstückchens die Farbänderung von Bronzefarben in Blau sprunghaft erfolgt, ist schwer zu erbringen. Darauf gerichtete Versuche scheiterten an experimentellen Schwierigkeiten. Es hat jedoch den Anschein, daß bei Änderung des Kaliumdampfdrucks der Farbübergang sprunghaft erfolgt, da die metallisch-gelbe und die blaue Farbe nicht als Interferenzfarbe aufgefaßt werden kann.

Rußkalium beider Stufen ist schwarz und weist keinerlei Farbunterschiede auf. Aus dem folgenden Versuch scheint hervorzugehen, daß für die auftretenden Farben nicht nur die aufgenommene Kaliummenge, sondern auch die jeweilige Korngröße des Kohlenstoffs eine Rolle spielt.

Ceylongraphitstückchen, deren Durchmesser etwa 5 mm betrug, und fein verteilter Graphit, aus Graphitkalium gewonnen, wurden gemischt. Mit dieser Mischung wurde in der gleichen Weise wie bei den Versuchen der früher beschriebenen Versuchsreihen ein Gleichgewicht eingestellt bei Temperaturen (Graphit 400°, Kalium-

seite 320°), die als Endpunkt das kaliumreiche Graphitkalium erwarten ließen. Der Ceylongraphit nahm die erwartete Farbe an, der aufgelockerte Graphit nicht in dem Maße.

Besprechung der Ergebnisse.

Beim Betrachten der vorliegenden Ergebnisse entsteht vor allen Dingen die Frage, ob das sich bildende Graphitkalium eine Verbindung ist, oder durch Adsorption hervorgerufen wird.

Unter der Annahme, daß eine Verbindung vorläge, müßte diese entsprechend der Zusammensetzung der beiden Stufen etwa die Formel $C_{18}K$ bzw. C_9K besitzen, wobei noch zu berücksichtigen wäre, daß die Zusammensetzung von der Temperatur abhängig ist.

Da aber von den Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Alkalimetallen nur die Carbide und Acetylidacetylene bekannt sind, könnte man geneigt sein anzunehmen, daß nur ein Teil des Kohlenstoffs mit dem Kalium chemisch zu K_2C_2 verbunden sei und eine Lösung dieser Verbindung im Kohlenstoff vorläge. In diesem Falle müßte man erwarten, daß das Kaliumcarbid mit Wasser Acetylen bildet. Um dies zu prüfen, wurde über Graphitkalium, das nicht zum Erglühen gekommen war, gereinigter, mit Wasserdampf beladener Wasserstoff geleitet. Am Ende des Graphitkaliumrohrs wurde das Gas von einer Lösung, die aus 1 g Kupfernitrat, 4 cm³ konzentriertem Ammoniak, 3 g Hydroxylaminsalz und 50 cm³ Wasser bestand, aufgefangen. Es fiel kein rotes Cuproacetylid $Cu-C\equiv C-Cu$ aus.

Da diese Probe so empfindlich ist, daß bereits beim Einleiten von einigen cm³ Leuchtgas intensiv rotes Cuproacetylid ausfällt, so folgt hieraus, daß durch Überleiten von Wasserdampf über Graphitkalium kein Acetylen entsteht.

Nach Fig. 2 (400°-Reihe) beträgt der Dampfdruck, bei dem der steile Anstieg der Kurve beendet ist und das allmähliche Ansteigen beginnt, 0,27 mm und nach Fig. 3 (450°-Reihe) 0,95 mm. Würde man weitere Versuchsreihen mit stets wechselnder Temperaturänderung der Graphitseite durchführen, so könnte man für den Fall, daß eine Verbindung vorliegt, den Verlauf des Dissoziationsdruckes erkennen. In einem Koordinatensystem müßte dann als Abszisse die Temperatur der Graphitseite und als Ordinate der oben erwähnte Dissoziationsdruck des Umschlagpunktes eingetragen werden. Da der sprunghafte Anstieg der Kaliumaufnahme sich bei Verwendung von grobkristallinem Graphit an der Farbänderung zu erkennen gibt, müßte es sich ermöglichen lassen, auf optischem Wege die

Umschlagtemperatur festzulegen, indem man Ceylongraphit in einer Alkalidampf-atmosphäre erhitzt.

Auf eine Adsorption weisen die aus Fig. 5 graphisch ermittelten charakteristischen Exponenten der Adsorptionisothermen $y = k \cdot x^b$ hin,

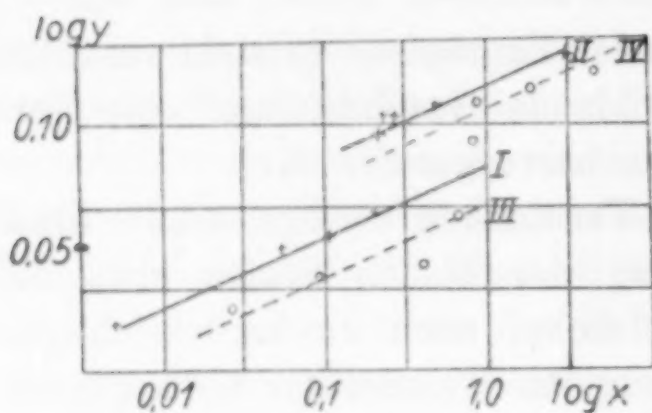


Fig. 5.

in der y die von einem Mol Graphit aufgenommene Molmenge Kalium bei dem Dampfdruck x bedeutet.

In Fig. 5 gehören die Kurven I und II und die Kurven III und IV zusammen. I und II geben die Tabelle 1 (400°-Reihe), III und IV die Tabelle 2 (450°-Reihe) wieder.

Die graphisch gefundenen Werte für k und b in die Gleichung eingesetzt, ergeben:

$$\begin{array}{lcl} \text{Für Kurve I: } y = 0,079 \cdot x^{0,18} & & \\ \text{Für Kurve II: } y = 0,126 \cdot x^{0,18} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Für Kurve I: } y = 0,079 \cdot x^{0,18} \\ \text{Für Kurve II: } y = 0,126 \cdot x^{0,18} \end{array}} \right\} & 400^\circ\text{-Reihe.} \\ \text{Für Kurve III: } y = 0,062 \cdot x^{0,18} & & \\ \text{Für Kurve IV: } y = 0,114 \cdot x^{0,18} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Für Kurve III: } y = 0,062 \cdot x^{0,18} \\ \text{Für Kurve IV: } y = 0,114 \cdot x^{0,18} \end{array}} \right\} & 450^\circ\text{-Reihe.} \end{array}$$

Die kritische Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigt, daß, in Übereinstimmung mit FREDENHAGEN und CADENBACH, eine stufenweise Adsorption immer noch die wahrscheinlichste Deutung bleibt.

G. TAMMANN und A. SWORYKIN¹⁾ sind der Ansicht, daß es sich bei den durch die Einwirkung von Kalium oder Natriumdampf auf Kohle entstehenden Produkten — wenigstens soweit es sich um die Einwirkung bei höheren Temperaturen handelt —, um die Bildung fester Lösungen der Alkalimetalle in der Kohle handelt. Zur völligen Klärung dieser Fragen würden besonders auch Versuche nach folgender Richtung beitragen können:

1. Versuche mit Rb und Cs, von denen schon FREDENHAGEN und CADENBACH zeigten, daß sie mit Graphit in ähnlicher Weise wie K reagieren. Diese Versuche lassen sich wegen des größeren Dampfdruckes dieser Metalle bei wesentlich niederen Temperaturen durchführen als die mit K, also bei Temperaturen, bei denen Glas durch diese Metalle noch nicht merklich angegriffen wird.

2. Röntgenographische Untersuchungen der entstehenden Produkte.

Versuche nach dieser Richtung sind geplant.

¹⁾ G. TAMMANN und A. SWORYKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1928), 218.

Zusammenfassung.

1. Die von FREDENHAGEN und CADENBACH angewandten Untersuchungsmethoden wurden verbessert

- a) durch Anwendung eines Temperaturreglers,
- b) durch Abschmelzen der Versuchsrohre innerhalb des Ofens,
- c) durch Anwendung einer genaueren Kaliumbestimmungsart.

2. Mit Graphitkalium wurden Versuchsreihen bei 400° und 450°, mit Rußkalium bei 400° durchgeführt.

3. Unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen nehmen Ruß und Graphit dieselben Kaliummengen auf. Ruß und Graphit, hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens sonst sehr voneinander verschieden, verhalten sich dem Kalium gegenüber gleich.

4. Wie schon FREDENHAGEN und CADENBACH feststellten, wirkt Natrium wohl auf Ruß, nicht aber auf Graphit ein.

5. Diamant reagiert weder mit Kalium, noch mit Natrium.

6. Die Aufnahme des Kaliums durch den Graphit vollzieht sich in zwei deutlichen Stufen.

7. Der charakteristische Exponent der Adsorptionsisothermen spricht für eine stufenweise Adsorption.

8. Es wurde festgestellt, daß eine Bildung von K_2C_2 nicht in Frage kommt.

Herrn Privatdozenten Dr. JUNG sind wir für die hilfreiche Unterstützung, mit der er die vorliegende Arbeit, besonders den Abschnitt „Erklärungsversuch der auftretenden Farbunterschiede“, gefördert hat, zu großem Dank verpflichtet.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1928.

Der Verteilungssatz. II.

Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme.

VON RICHARD LORENZ.

In der im gleichen Heft befindlichen Abhandlung I¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß die thermodynamisch unmittelbarst begründete, exakteste und korrekteste Ausdrucksweise des idealen Verteilungssatzes seine Molenbruchform ist, wie dies insbesondere J. J. VAN LAAR, MAX PLANCK u. a. längst ausgeführt haben. Sind x und y die Molenbrüche des sich verteilenden Stoffes in den beiden Phasen zweier nicht mischbarer Lösungsmittel, die ihrerseits in den Molenbruchmengen $1 - x$ und $1 - y$ vorhanden sind, so lautet der ideale Verteilungssatz

$$\frac{x}{y} = \text{konst.} \quad (1)$$

In dieser Form enthält er keine andere Voraussetzung²⁾ als nur die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes oder der Gesetze idealer Flüssigkeitsgemische.

Ganz anders muß der Verteilungssatz für kondensierte Systeme lauten, wenn infolge großer Konzentrationen des gelösten Stoffes von der Gültigkeit der Gasgesetze für „osmotische Drucke“ oder der Gesetze idealer Lösungen doch wohl keine Rede mehr sein kann. In diesem Falle wird man also einen Verteilungssatz ableiten müssen, in welchem die Gültigkeit der idealen Gesetze nicht mehr enthalten ist. Eine solche Ableitung gestaltet sich sehr einfach, wenn man die von J. J. VAN LAAR berechneten molaren Potentiale für kondensierte Systeme zugrunde legt.³⁾ Dieselben lauten:⁴⁾

¹⁾ RICHARD LORENZ, Der Verteilungssatz. I., Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 346.

²⁾ Siehe hierüber die soeben zitierte Abhandlung, wo dies eingehend dargelegt ist.

³⁾ J. J. VAN LAAR und RICHARD LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 239 (Teil II, S. 243).

⁴⁾ Siehe auch RICHARD LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927 (Leopold Voss), S. 71, Gl. (3).

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= K_1 + \frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2} + R T \ln(1 - x) \\ \mu_2 &= K_2 + \frac{\alpha(1 - x)^2}{(1 + r)(1 + r x)^2} + R T \ln x \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_3 &= K_3 + \frac{\alpha' y^2}{(1 + r' y)^2} + R T \ln(1 - y) \\ \mu_4 &= K_4 + \frac{\alpha'(1 - y)^2}{(1 + r')(1 + r' y)^2} + R T \ln y. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

In diesen Formeln sind $\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4$ die vier molaren Potentiale je zwei in jeder von zwei Phasen), welche entstehen, wenn sich ein Stoff mit den Molenbrüchen x und y in zwei Phasen von zwei Lösungsmitteln von den Molenbruchmengen (gegen den gelösten Stoff) $1 - x$ und $1 - y$ verteilt. $K_1 K_2 K_3 K_4$ sind Konstanten. Weiter ist das Charakteristische an obigen Gleichungen, daß sie sich auf den Fall beziehen, wonach in dem Gemisch die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \quad (4)$$

benutzt worden ist. Ohne Zweifel ist die Gleichung von VAN DER WAALS die nächst beste Annäherung an die Wirklichkeit.¹⁾ Die Größen a und b der Gleichung von VAN DER WAALS finden sich in obigen Formeln Gl. (3) in den Größen K , α und r enthalten. Es ist nämlich:

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} \quad \text{und} \quad r' = \frac{b_4 - b_3}{b_3}, \quad (5)$$

worin $b_1 b_2 b_3 b_4$ die VAN DER WAALS-Volume der in Betracht kommenden Stoffe sind. Ferner ist:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{a_2 b_1^2 + a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2}{b_1^3} \\ \alpha' &= \frac{a_4 b_3^2 + a_3 b_4^2 - 2 a_{34} b_3 b_4}{b_3^3}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

worin $a_1 a_2 a_3 a_4$ die VAN DER WAALS'schen Attraktionskonstanten der in Betracht kommenden Stoffe sind, aber a_{12} und a_{34} sich auf die Mischungen beziehen. Ist in den beiden Phasen ein und derselbe

¹⁾ Die Zustandsgleichung von DANIEL BERTHELOT ist solange es sich um isotherme Vorgänge handelt, mit der Gleichung von VAN DER WAALS identisch. Die Gleichung von WOHL hat keine „Continuität“, sie kennt nur den gasförmigen Zustand, nicht den flüssigen.

Stoff verteilt, z. B. derjenige, auf den sich der Index 2 und der Index 4 bezieht, so wird dann:

$$b_4 = b_2; \quad a_4 = a_2; \quad a_{34} = a_{23}. \quad (7)$$

Wenn sich nun der mit dem Index 2 und der damit identische mit dem Index 4 bezeichnete Stoff (z. B. Jod) zwischen zwei nicht mischbaren Stoffen verteilt (z. B. Wasser und Benzol), auf die sich die Indizes 1 und 3 beziehen, so wird die Verteilung so lange zwischen den Phasen hin- oder hergehen, bis das molare Potential des sich verteilenden Stoffes in der einen Phase (z. B. Jod in Benzol) gleich geworden ist dem molaren Potential desselben Stoffes in der anderen Phase (z. B. Jod in Wasser). In diesem Falle muß also sein

$$\text{und also nach Gl. (3)} \quad \mu_2 = \mu_4 \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} K_2 + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \ln x = \\ = K_4 + \frac{\alpha'(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} + RT \ln y. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Dies kann man umformen zu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_4 - K_2}{RT} &= \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} \\ &- \frac{\alpha'}{RT} \cdot \frac{(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} + \ln \frac{x}{y}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Bezeichnet man, analog wie früher¹⁾ bei konstanter Temperatur

$$\frac{K_4 - K_2}{RT} = \ln K \quad (11)$$

und weiter:

$$\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{RT} \cdot \frac{(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} = \omega, \quad (12)$$

dann wird Gl. (10) nach der Delogarithmierung

$$\frac{x}{y} e^{\omega} = \text{konst.} \quad (13)$$

und dies ist die Gleichung des Verteilungssatzes für kondensierte Systeme. Diese tritt an die Stelle des in Gl. (1) angeführten „idealen“ Verteilungssatzes.

Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme muß eine außerordentlich weitreichende Gültigkeit besitzen, denn er beruht (wie der

¹⁾ RICH. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 346. In dieser Abhandlung waren die Konstanten mit K_1 und K_3 bezeichnet.

ideale Verteilungssatz) auf nichts anderem, als auf dem ersten und zweiten Hauptsatz unter Zuhilfenahme einer Zustandsgleichung; in letzterem Falle derjenigen von VAN DER WAALS. Da nun diese Gleichung erfahrungsgemäß das Gebiet der flüssigen Mischungen in ungewöhnlich großem Umfange sehr gut beherrscht, so muß der Verteilungssatz für kondensierte Systeme wie er hier abgeleitet ist, eine sehr große Gültigkeit besitzen.

Historische Bemerkung. Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme in der vorstehenden Form, wurde bereits 1901 von J. J. VAN LAAR gefunden.¹⁾ Unwillkürlich fragt man sich, woher es kommt, daß er in dieser Form bisher so wenig bekannt geworden ist und man so gut wie keinen Gebrauch davon gemacht hat. Ich möchte dies darauf zurückführen, daß man außer in der Metallographie, wo man sich der Führung von TAMMANN anvertraut hat, in den anderen, „klassischen Teilen“ der physikalischen Chemie, sich überhaupt noch nicht an das Rechnen mit Molenbrüchen (anstatt nach „Konzentrationen“) gewöhnt hat. Dies hat wiederum vielleicht einen tieferen Grund, der in der Gewohnheit wurzelt, daß man glaubt die chemische Thermodynamik ausschließlich auf das Rechnen mit der freien Energie abstellen zu sollen. Da sich die freie Energie vor allen Dingen auf Vorgänge bezieht, bei denen Volume nicht verändert werden, so verführt das dazu, die Konzentrationsrechnung einzuführen. Da umgekehrt das thermodynamische Potential sich auf Vorgänge bezieht, bei denen Volumänderungen stattfinden (was für physikalisch-chemische und chemische Erscheinungen, die sich nicht in ganz verdünnten Lösungen abspielen, der Normalfall ist), so begünstigt dies das Rechnen mit Molenbrüchen, weil man sich nicht zu scheuen und zu fürchten braucht Volumänderungen anzunehmen, im Gegenteil, weil man diese in aller Ruhe von vornherein als gegeben betrachten darf. Wenn sich erst einmal das Rechnen mit dem thermodynamischen Potential (an Stelle der freien Energie) allgemein durchgesetzt haben wird, so werden alle Formeln mit Molenbrüchen (selbst bei so einfachen Vorgängen, wie bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln) sehr viel größerer Verbreitung sich erfreuen. Ein weiterer Grund ist wohl der, daß man zwar die Gleichung von VAN DER WAALS sehr viel zitiert findet, doch aber nicht in einer solchen Form, aus der es

¹⁾ J. J. VAN LAAR, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig 1906, S. 104. Lehrbuch der mathematischen Chemie. Leipzig 1901, S. 76.

sich als eine leichte Gewohnheit ergeben könnte, wirklich mit dieser Gleichung, insbesondere mit den Größen a und b umzugehen. Endlich ist in dieser Hinsicht noch zu erwähnen, daß man bisher vielleicht noch niemals hochkonzentrierte Systeme in bezug auf den Verteilungssatz untersucht hat. Solcherart fehlte dann wohl der äußere Anstoß für eine Verwendung des VAN LAAR'schen Verteilungssatzes. Ich werde in einer nachfolgenden Abhandlung eine solche Verwendung auf dem Gebiete der geschmolzenen Metallegierungen zeigen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1928.

Berechnung des Wassergasgleichgewichts
vermittels der genauen Nernst'schen Wärmegleichung.

Von ED. MAURER und W. BISCHOF.

Mit einer Figur im Text.

Die Wassergasreaktion gehört zu den technisch wichtigsten Gasreaktionen. Im Laufe der letzten 25 Jahre ist sie mehrfach untersucht worden. Mathematisch wird sie durch die Reaktions-
isochore

$$\ln K_p = \int \frac{Q_{pT}}{R \cdot T^2} \cdot dT + c$$

dargestellt. Je nach den spezifischen Wärmen, aus welchen Q_{pT} berechnet und je nach den Versuchswerten für K_p , mit welchen die Integrationskonstante c bestimmt wurde, ergaben sich nun ganz abweichende Formeln für $\log K_p$. In Tab. 1 sind für eine Reihe von Temperaturen die entsprechenden K_p -Werte, welche nach den

Tabelle 1.

Temp. abs.	Temp. ° C	LUGGIN ¹⁾	HAHN ²⁾	HABER u. RICHARDS ³⁾	ENGELS ⁴⁾	REINDERS ⁵⁾	NEUMANN u. KÖHLER ⁶⁾	NERNST'sche Gleichung mit Hilfe der Methode der kl. Quadrate
		1	2	3	4	5	6	7
600	327	0,026	0,032	0,024	0,039	0,042	0,038	0,033
800	527	0,192	0,202	0,184	0,237	0,243	0,248	0,240
1000	727	0,610	0,682	0,601	0,722	0,692	0,735	0,733
1200	927	1,286	1,338	1,293	1,437	1,391	1,422	1,460
1400	1127	2,115	2,057	2,169	2,265	2,291	2,205	2,291
1600	1327	2,990	2,716	3,201	3,114	3,330	2,996	3,124
1800	1527	3,826	3,238	4,239	3,941	4,455	3,685	3,928
2000	1717	4,553	3,596	5,244	4,746	5,624	4,301	4,729

¹⁾ LUGGIN, Journ. Gasbel. 41 (1898), 712.
²⁾ HAHN, Z. phys. Chem. 42 (1903), 705; 44 (1903), 513; 48 (1904), 735—738.
³⁾ HABER u. RICHARDS, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 5—64.
⁴⁾ ENGELS, Journ. Gasbel. 62 (1919), 477 u. 483.
⁵⁾ REINDERS, Z. phys. Chem. 130 (1927), 405—414.
⁶⁾ NEUMANN u. KÖHLER, Z. Elektrochem. 34 (1928), Nr. 5, 218—237.

bekanntesten Reaktionsisochoren berechnet wurden, zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der K_p -Werte besonders bei höheren Temperaturen wenig befriedigend. Bei tieferen Temperaturen dürften die Untersuchungen von ENGELS und neuerdings von NEUMANN und KÖHLER die besten Werte geben, zumal die NEUMANN'sche Formel durch eine sehr große Anzahl von mit aller

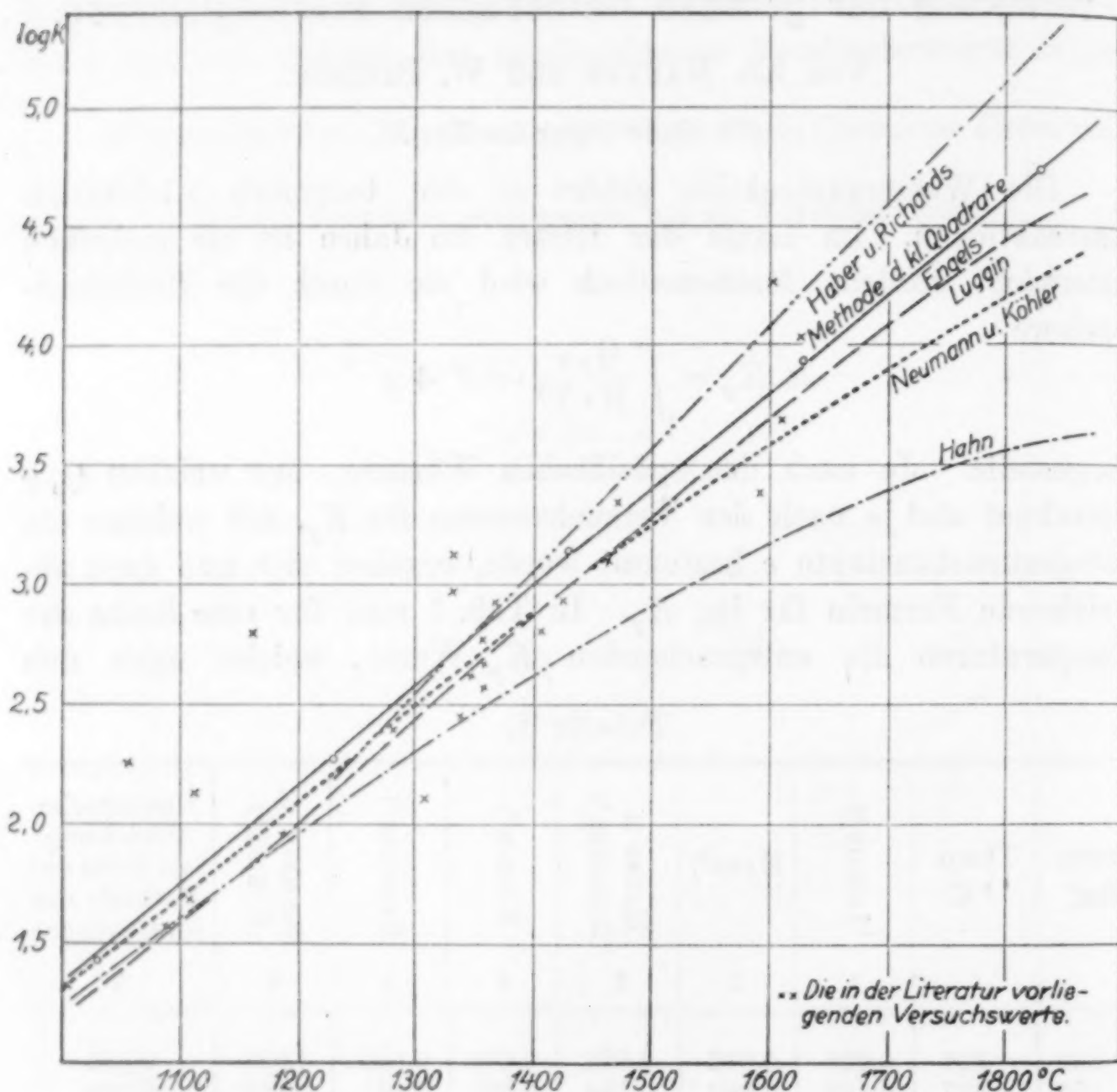


Fig. 1.

Vorsicht durchgeführten Versuchen belegt worden ist. In Fig. 1 sind die Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Während es bei tieferen Temperaturen wegen der großen Anzahl nahe beieinander liegender Versuchswerte unübersichtlich ist, die in der Literatur vorliegenden Versuchswerte einzutragen, ist dies bei der geringeren Anzahl von Werten für höhere Temperaturen geschehen. Die Streuung ist außerordentlich groß. Eine kritische Betrachtung der Versuchsbedingungen und der

einzelnen Ergebnisse der verschiedenen Bearbeiter soll in der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden. Es besteht jedoch noch eine andere Möglichkeit, sich ein kritisches Urteil über die Richtigkeit der Reaktionsisochoren bzw. der Versuchswerte zu bilden: eine Durchrechnung der Wassergasreaktion vermittle der NERNST'schen Gleichung für homogene Gasreaktionen

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4,571 \cdot T} + \Delta \nu 1,75 \log T + \frac{\sum \nu \beta \cdot T}{4,571} + \frac{\sum \nu \gamma \cdot T^2}{2 \cdot 4,571} + \dots + \sum \nu i.$$

Eine solche theoretische Berechnung des Wassergasgleichgewichts aus rein thermischen Daten, also nur aus den Molekularwärmen der einzelnen beteiligten Gase und der Wärmetönung der Reaktion, ist andeutungsweise von F. POLLITZER¹⁾ gegeben worden. Die von ihm verwendete Näherungsgleichung:

$$\log K_p = -\frac{10380}{4,571 \cdot T} + 2,3$$

ergibt wegen Vernachlässigung der starken Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung oder der Differenz der wahren Molekularwärmen H_2O und CO_2 naturgemäß ganz unbrauchbare Zahlen. Eine bessere Annäherung würde man erhalten, wenn für die Formel noch ein weiteres Glied mit T hinzugezogen, also der Koeffizient $\sum \nu \beta$ festgestellt würde. Nach POLLITZER ließe sich nun dieser Koeffizient annähernd aus der Summe der Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer bei einer Temperatur berechnen zu

$$\sum \nu \beta = \frac{(C_{p_1}^{CO} + C_{p_1}^{H_2O}) - (C_{p_1}^{CO_2} + C_{p_1}^{H_2})}{2 T_1},$$

wobei C_{p_1} die wahren Molekularwärmen der Gase bei der Temperatur T_1 darstellen. Führt man dies für verschiedene Temperaturen durch, so erkennt man, daß die Konstanz von $\sum \nu \beta$ ganz ungenügend ist (Tab. 2).

Tabelle 2.

T °C	T abs.	C_{p_1}	$\sum \nu \beta$
300	573	- 2,148	- 0,00187
700	973	- 3,121	- 0,00160
1100	1373	- 2,914	- 0,00106
1500	1773	- 1,372	- 0,00039

¹⁾ POLLITZER, Berechnung chem. Affinitäten. Stuttgart (1912), 72/3.

Deshalb dürfte eine weitere Berechnung nach diesem Verfahren erfolglos sein.

Die Schwierigkeit bei der Aufstellung der NERNST'schen Hauptgleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung voll berücksichtigen soll, liegt darin, den Ausdruck für die Wärmetönung, wie er durch den KIRCHHOFF'schen Satz mit den Ausdrücken der Molekularwärmen gegeben ist, restlos in eine Form überzuführen, welche für diese Gleichung geeignet ist. Das kann durch Schätzung geschehen¹⁾ oder rechnerisch vermittle der Methode der kleinsten Quadrate. Da dies letztere Verfahren von dem erstgenannten Verfasser²⁾ bei Berechnungen zum Ammoniakgasgleichgewicht sich erstmalig mit Vorteil verwenden ließ, lag es nahe, es auch für die Berechnung des Wassergasgleichgewichts heranzuziehen.

Aus der Reaktionsisochore nach VAN'T HOFF

$$\ln K_p = \int \frac{Q_{pT}}{R \cdot T^2} \cdot dT + c \quad (1)$$

ergibt sich die NERNST'sche Gleichung, wenn man für die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung den Ausdruck³⁾

$$Q_{pT} = Q_{p0} + \Delta v 3,5 \cdot T + \sum v \beta \cdot T^2 + \sum v \gamma \cdot T^3 + \dots \quad (2)$$

und für die Integrationskonstante c die algebraische Summe der chemischen Konstanten von NERNST $\sum v i$ einsetzt:

$$\log K_p = \frac{-Q_{p0}}{4,571 \cdot T} + \Delta v \cdot 1,75 \cdot \log T + \frac{\sum v \beta \cdot T}{4,571} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\sum v \gamma \cdot T^2}{4,571} + \dots + \sum v i. \quad (3)$$

Da sich bei der Wassergasreaktion die Molekühlzahl der reagierenden Gase nicht ändert, also $\Delta v = 0$ ist, geht Gleichung (2) über in

$$Q_{pT} = Q_{p0} + \sum v \beta T^2 + \sum v \gamma T^3 + \dots \quad (2a)$$

und Gleichung (3) wird mit

$$\begin{aligned} \sum v i &= i_{H_2O} + i_{CO} - i_{CO_2} - i_{H_2} \\ &= 3,6 + 3,5 - 3,2 - 1,6 \\ &= 2,3 \end{aligned}$$

¹⁾ POLLITZER, Berechnung chem. Affinitäten, Stuttgart (1912), 78.

²⁾ MAURER, Berechnungen zum Ammoniakgasgleichgewicht. Z. anorg. u. allg. Chem. 108 (1919), 273—302.

³⁾ POLLITZER, l. c., S. 52.

und nach Integration von Gleichung (2a) und Einführung dekadischer Logarithmen zu

$$\log K_p = -\frac{Q_{p_0}}{4,571 \cdot T} + \frac{\sum \nu \beta \cdot T}{4,571} + \frac{1}{2} \frac{\sum \nu \gamma \cdot T^2}{4,571} + \dots + 2,3. \quad (3a)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung läßt sich nach dem KIRCHHOF'schen Satz

$$Q_{pT} = Q_{p_0} + \int_0^T \sum C_p \cdot dT \quad (4)$$

aus den Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer und einem bei beliebiger Temperatur liegenden Wert Q_{pT} der Wärmetönung berechnen.

PIER¹⁾ gibt für die mittleren Molekularwärmen von CO_2 und H_2O zwischen 0 und 2000°C folgende Ausdrücke an:

$$C_{p\text{H}_2\text{O}}^m = 8,050 + 5 \cdot 10^{-4} \cdot t + 2 \cdot 10^{-10} \cdot t^3$$

und

$$C_{p\text{CO}_2}^m = 8,785 + 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot t - 9,5 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 + 1 \cdot 10^{-10} \cdot t^3.$$

Da die Molekularwärmen der beiden zweiatomigen Gase CO und H_2 sich bei der Summation aufheben, brauchen sie nicht angeführt zu werden. Aus den mittleren Molekularwärmen von PIER lassen sich die wahren berechnen zu:

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 8,050 + 1 \cdot 10^{-3} \cdot t + 8 \cdot 10^{-10} \cdot t^3$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 8,785 + 6,6 \cdot 10^{-3} \cdot t - 2,85 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 4 \cdot 10^{-10} \cdot t^3.$$

Führt man nunmehr die absoluten Temperaturen ein, so ergibt sich:

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 7,7607 + 1,1789 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,6552 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 8 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 6,7627 + 8,2455 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,1776 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4 \cdot 10^{-9} \cdot T^3.$$

Durch Einsetzen der Differenz $C_{p\text{H}_2\text{O}} - C_{p\text{CO}_2}$, also

$$C_p = 0,998 - 7,0666 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,5224 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$$

in Gleichung (4) und nach Integration dieser Gleichung ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung zu:

$$Q_{pT} = Q_{p_0} + 0,998 \cdot T - 3,5333 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,406 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (5)$$

¹⁾ PIER, Z. Elektrochem. 15 (1909), 539 und 16 (1910), 902.

Summiert man die so quadrierten Ausdrücke, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}(v v) = & (a a) \cdot x^2 + 2(a b) x y + 2(a c) x z - 2(a L) x \\ & + (b b) y^2 + 2(b c) y z - 2(b L) y \\ & + (c c) z^2 - 2(c L) z \\ & + (L L).\end{aligned}$$

Hierbei bedeuten die Klammern die Summen der entsprechenden Glieder sämtlicher 14 Gleichungen. Das Minimum der Quadratsumme $(v v)$ erhalten wir durch Differentiation dieser Gleichung. Es müssen die partiellen Differentialquotienten nach x , y und z gleich Null sein, also

$$\frac{\delta(v v)}{\delta x} = 0, \quad \frac{\delta(v v)}{\delta y} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\delta(v v)}{\delta z} = 0.$$

Werden diese Differentiationen ausgeführt, so ergeben sich folgende „Normalgleichungen“:

1. $(a a) x + (a b) y + (a c) z - (a L) = 0$
2. $(a b) x + (b b) y + (b c) z - (b L) = 0$
3. $(a c) x + (b c) y + (c c) z - (c L) = 0.$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich die Unbekannten x , y und z berechnen. Die Werte für L_1 , L_2 usw. erhält man nach Berechnung der Wärmetönungen für die verschiedenen Temperaturen aus der Gleichung (5a), sie sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3.

Temp. abs.	$Q_{pT} - Q_{p0} = L$	Q_{pT}
400	— 109	9986
500	— 272	9805
600	— 478	9599
700	— 720	9357
800	— 991	9086
900	— 1285	8792
1000	— 1594	8483
1100	— 1912	8165
1200	— 2230	7847
1300	— 2541	7536
1400	— 2837	7240
1500	— 3111	6966
1600	— 3351	6726
1700	— 3549	6528
1800	— 3698	6379

Man erhält mit den Werten:

$$\begin{aligned}
 (a\ a) &= \sum T^4 = & 4322,47 \cdot 10^{10} \\
 (a\ b) &= \sum T^5 = & 6656,925 \cdot 10^{13} \\
 (a\ c) &= \sum T^6 = & 105\,409,135 \cdot 10^{15} \\
 (a\ L) &= \sum T^2 \cdot \sum L = & 570\,753,81 \cdot 10^5 \\
 (a\ b) &= \sum T^5 = & 6656,925 \cdot 10^{13} \\
 (b\ b) &= \sum T^6 = & 105\,409,135 \cdot 10^{15} \\
 (b\ c) &= \sum T^7 = & 170\,341,2645 \cdot 10^{18} \\
 (b\ L) &= \sum T^3 \cdot \sum L = & 8642\,325,2 \cdot 10^7 \\
 (a\ c) &= \sum T^6 = & 105\,409,135 \cdot 10^{15} \\
 (b\ c) &= \sum T^7 = & 170\,341,2645 \cdot 10^{18} \\
 (c\ c) &= \sum T^8 = & 2\,795\,716,0807 \cdot 10^{20} \\
 (c\ L) &= \sum T^4 \cdot \sum L = & 13\,484\,934,86 \cdot 10^{10}
 \end{aligned}$$

die Gleichungen

$$\begin{aligned}
 1. \quad & 4322,47 \cdot 10^{10} \cdot x + 6656,925 \cdot 10^{13} \cdot y + 105\,409,135 \\
 & \cdot 10^{15} \cdot z + 570\,753,81 \cdot 10^5 = 0 \\
 2. \quad & 6656,925 \cdot 10^{13} \cdot x + 105\,409,135 \cdot 10^{15} \cdot y + 170\,341,2645 \\
 & \cdot 10^{18} \cdot z + 8642\,325,2 \cdot 10^7 = 0 \\
 3. \quad & 105\,409,135 \cdot 10^{15} \cdot x + 170\,341,2645 \cdot 10^{18} \cdot y + 2\,795\,716,0807 \\
 & \cdot 10^{20} \cdot z + 13\,484\,934,86 \cdot 10^{10} = 0.
 \end{aligned}$$

Die Auflösungen dieser drei Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned}
 x &= -2,3581 \cdot 10^{-4} \\
 y &= -2,3245 \cdot 10^{-6} \\
 z &= +1,02323 \cdot 10^{-9}
 \end{aligned}$$

und es ergibt sich, da x , y und z gleich $\sum \nu \beta$, $\sum \nu \gamma$ und $\sum \nu \delta$ sind, für die Wärmetönung der Ausdruck:

$$\left. \begin{aligned}
 Q_{pT} &= Q_{p_0} - 2,3581 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2,3245 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \\
 &+ 1,02323 \cdot 10^{-9} \cdot T^4.
 \end{aligned} \right\} (6)$$

Setzt man in diese Gleichung die Q_{pT} -Werte der Tab. 3 ein, berechnet mit ihnen die Q_{p_0} -Werte und bildet von diesen Q_{p_0} das Mittel, so erhält man

$$\left. \begin{aligned}
 Q_{p_0}^m &= 10071 \text{ gegen das anfängliche von } 10077 \text{ und damit} \\
 Q_{pT} &= 10071 - 2,3571 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2,3245 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \\
 &+ 1,02323 \cdot 10^{-9} \cdot T^4.
 \end{aligned} \right\} (6a)$$

Um die Genauigkeit der Methode festzustellen, wurden mit Gleichung (6a) rückwärts die Q_{pT} -Werte berechnet. Die nach der

Methode der kleinsten Quadrate errechneten Q_{pT} sind mit den Q_{pT} aus der ursprünglichen Formel in Tab. 4 zusammengestellt, deren Differenzen in Spalte 3 zu ersehen sind.

Tabelle 4.

Temp. abs.	Q_{pT} PIER	Q_{pT} Meth. kl. Qu.	Differenz von 1 u. 2	Q_{pT} H. u. H.	Differenz von 1 u. 4
	1	2	3	4	5
400	9968	9911	- 57	9990	+ 22
500	9805	9783	- 22	9832	+ 27
600	9599	9614	+ 18	9621	+ 22
700	9357	9404	+ 47	9366	+ 9
800	9086	9149	+ 63	9076	- 10
900	8792	8857	+ 65	8762	- 30
1000	8483	8534	+ 51	8433	- 50
1100	8165	8190	+ 25	8098	- 67
1200	7847	7836	- 11	7767	- 80
1300	7536	7488	- 48	7449	- 87
1400	7240	7161	- 79	7152	- 88
1500	6966	6875	- 91	6890	- 76
1600	6726	6652	- 74	6679	- 47
1700	6528	6515	- 13	6499	- 29
1800	6379	6489	+ 110	6390	+ 11

Weiter sind zum Vergleich die Q_{pT} -Werte, welche aus den spez. Wärmen von HOLBORN und HENNING¹⁾ berechnet wurden, in Spalte 4 der Tab. 4 mit aufgeführt. Da die spezifischen Wärmen sowohl von PIER als auch von HOLBORN und HENNING als einwandfrei angesehen werden können, liegen also die Abweichungen der nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Q_{pT} -Werte innerhalb der Grenzen, welche durch die Genauigkeit der spezifischen Wärmen gegeben sind.

Der Ausdruck für Q_{pT} läßt sich nunmehr durch Integration und Einführung dekadischer Logarithmen in die NERNST'sche Hauptgleichung umformen, wobei für Q_{p_0} der anfängliche Wert von 10077 genommen werde:

$$\log K_p = - \frac{10077}{4,571 \cdot T} - \frac{2,3581 \cdot 10^{-4} \cdot T}{4,571} - \frac{2,3245 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{2 \cdot 4,571} + \frac{1,02323 \cdot 10^{-9} \cdot T^3}{3 \cdot 4,571} + 2,3,$$

oder

$$\log K_p = - \frac{2203,24}{T} - 5,1588 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2,5426 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 7,4617 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 2,3.$$

¹⁾ HOLBORN u. HENNING, Ann. d. Phys. 23 (1907), 809.

Die hiernach errechneten K_p -Werte sind in Tab. 1, Spalte 7 angeführt und die entsprechende Kurve ist in Fig. 1 voll ausgezogen wiedergegeben. Bis 1000°C sind die K_p -Werte von den versuchsmäßig bestimmten kaum verschieden. Aus dem Vergleich mit den bei höheren Temperaturen über 1000° eingezeichneten Versuchswerten aus der Literatur ergibt sich die Brauchbarkeit der NERNST'schen Hauptgleichung unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate. Die Kurve verläuft etwa in der Mitte der Reaktionsisochoren, welche beispielsweise bei 1550° nach beiden Seiten bis zu etwa 60°C abweichen und stimmt sehr gut mit der Reaktionsisochore von ENGELS, welche in der Figur durch Kreispunkte angegeben ist, überein. Weiter dürften die durch Kreuze eingezeichneten und von den anderen Forschern übernommenen Versuchswerte um die von uns berechnete Kurve am gleichmäßigsten sich gruppieren.

Zusammenfassung.

Für die Berechnung des Wassergasgleichgewichts aus rein thermischen Daten ergibt die NERNST'sche Hauptgleichung sehr gute Werte, wenn man die Umrechnung der Wärmetönung in geeigneter Weise vermittlels der Methode der kleinsten Quadrate vornimmt. Die Ergebnisse wurden mit den bekanntesten Reaktionsisochoren und Versuchswerten aus der Literatur verglichen.

Freiberg i. S., Eisenhütten-Institut der Sächs. Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1928.

Eine neue empfindliche Reaktion auf Kieselsäure.

Von F. OBERHAUSER und J. SCHORMÜLLER.

Die unter besonderen Bedingungen ausgeführte Reduktion der Molybdänsäure durch verschiedene Substanzen stellt wegen ihrer intensiv blauen Färbung oder Fällung, die auf der Bildung von Molybdänoxyden beruhen, eine viel geschätzte und schon oft untersuchte Reaktion dar. Als eine der empfindlichsten chemischen Reaktionen, namentlich auch bei Anwesenheit anderer Stoffe, verdient sie besonderes Interesse. Analytische Bedeutung hat sie erlangt durch eine Reihe exakter Arbeiten von ZENGHELIS¹⁾, G. DENIGÈS²⁾, D. FLORENTIN³⁾, F. FEIGL⁴⁾, und G. F. HÜTTIG⁵⁾, welche die Reaktion, sei es zum Nachweis des Zinns oder zur Erkennung von Arsen- oder Phosphorsäure verwendeten. Das Auftreten der blauen beständigen Verbindung in Anwesenheit der oben genannten Säuren beruht darauf, daß das Mo_2O_7 durch die Arsen- oder Phosphorsäure unter Bildung einer Heteropolysäure maskiert und so die auftretende Zwischenstufe des Molybdänoxydes stabilisiert wird; dadurch kann eine weitere, sonst eintretende Reduktion zu gelb bis braun gefärbten Oxyden vermieden werden.

Nun liefert die Kieselsäure, als Komplexbildner ja bekannt, mit Molybdänsäure ebenfalls eine ganz besonders beständige Heteropolysäure, von gelber Färbung, die von PARMENTIER⁶⁾ schon 1882 isoliert wurde und folgende Zusammensetzung zeigt: $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{ MoO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$. Es existiert aber eine Reihe qualitativ gleich, quantitativ jedoch ungleich zusammengesetzter Salze, die auf 1 Molekül Silicium 1 bis 12 Metallsäuremoleküle enthalten.

Es erschien uns aussichtsreich, auf diese Verbindung eine äußerst empfindliche Reaktion zum Nachweis des Siliciums zu gründen. In

¹⁾ ZENGHELIS, Z. phys. chem. Unterr. 24 (1911), 137.

²⁾ G. G. DENIGÈS, Compt. rend. 171 (1920), 802.

³⁾ D. FLORENTIN, Ann. chim. anal. appl. [2] 3 (1921), 295.

⁴⁾ F. FEIGL, Z. analyt. Chem. 61 (1922), 454; 62 (1923), 380.

⁵⁾ G. F. HÜTTIG, Chem.-Ztg. 47 (1923), 341.

⁶⁾ PARMENTIER, Compt. rend. 94 (1882), 213.

der Regel führt man Reduktionen des Molybdates mit Zinnchlorür in saurer Lösung aus. Nicht voll befriedigende, stark von Menge und Konzentration der Reaktionskomponenten abhängige Resultate, die in saurem Medium erhalten werden, ließen einen anderen Weg angebracht erscheinen. Entscheidend für die Möglichkeit einer analytischen Verwertung des Molybdänblaus wurden Versuchsreihen, die zeigten, daß zur einwandfreien Erkennung der Kieselsäure unter Berücksichtigung aller Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sich nur ganz schwach saure Lösungen, die im Moment des Reduzierens alkalisch reagieren, eignen. Zudem ist der Farbträger im Gegensatz zu dem aus reiner Molybdänsäure oder deren Salzen erzeugten Molybdänblau alkalibeständig.

Versetzt man nämlich eine schwach saure, selbst wenig SiO_2 -haltige Molybdänsäure in der Kälte mit einem großen Volumen einer stark alkalischen Stannitlösung, so tritt merkwürdigerweise eine tiefblau gefärbte Lösung, nach einiger Zeit ein intensiv blauer Niederschlag auf, der relativ beständig ist. Die blaue Lösung wird beim mehrstündigen Durchleiten von Sauerstoff wieder vollkommen entfärbt und bleibt klar. Die klare Lösung zeigt im Gegensatz zur blauen Flüssigkeit keinerlei Reduktionswirkung mehr.

Molybdänsaure Salze liefern unter diesen Umständen wasserklare, farblose Lösungen, die dann nach mehreren Stunden grüne, gelbe, braune oder mißfarbene Niederschläge absetzen. Fügt man zu der mit Ammonmolybdat versetzten Kieselsäurelösung zuerst Alkali oder Alkalicarbonat und dann eine Stannochlorid- oder Stannitlösung, so ergeben sich Störungen, die offenbar durch den Zerfall des Kieselsäuremolybdänkomplexes in alkalischer Lösung zu erklären sind, übereinstimmend mit der Tatsache, daß die Salze der Heteropolysäuren nur beim Vermischen der Komponenten in saurer oder neutraler Lösung entstehen. Durch Zufügen von Hydroxylionen werden die Säurereste gebunden und der Komplex dadurch zersetzt. Deshalb löst sich ja auch bekanntlich das gelbe Ammonphosphormolybdat glatt in Alkalien auf.

Beim Arbeiten in einer stärker angesäuerten Lösung treten dagegen an und für sich schon die blauen Molybdänoxyde auf, die, wenn auch nicht so alkalibeständig wie die komplexen Oxyde, doch zu Täuschungen Anlaß geben könnten. Zur Prüfung des für den Nachweis günstigsten Säure- oder Alkaligehaltes wurde zunächst eine Reihe von Versuchen angestellt, die in folgenden 2 Tabellen angeführt und durch Blindversuche erhärtet sind. Das Endvolumen

der Flüssigkeit betrug jeweils 100 cm³; die angewandte Ammonmolybdatlösung war 10⁰/₀ig.

Tabelle 1.

Ver-such	SiO ₂ -Menge g	Ammonmolybdat- volumen	HCl-Normalität im Endvolumen	Befund
1	0,005	10 cm ³	1,86 n.	Blau
2	0,005	10 „	2,08 „	Blau
3	0,005	10 „	2,33 „	Blau
4	0,005	10 „	5,21 „	Gelbbraun

Tabelle 2.

Ver-such	SiO ₂ -Menge g	Ammonmolybdat- volumen	NaOH-Normalität im Endvolumen	Befund
1	0,005	10 cm ³	0,75 n.	Stark blau
2	0,005	10 „	1,82 „	Stark blau
3	0,005	10 „	3,75 „	Blau
4	0,005	10 „	7,7 „	Schmutzigbraun

Man ersieht daraus, daß sowohl stark alkalische wie stark saure Lösungen die Bildung einer reinen blauen Färbung beeinträchtigen; immerhin liegen die störenden Säure- und Alkalikonzentrationen so extrem, daß sie im normalen Analysengang kaum ins Gewicht fallen dürften.

Für die praktische Durchführung des Nachweises wird am besten folgende Arbeitsvorschrift eingehalten:

Man versetzt einen Teil der zu untersuchenden Substanz, die Silicium in wasserlöslicher, unter Umständen also in der mit Alkalicarbonat im Nickeltiegel oder Alkalihydroxyd im Silbertiegel aufgeschlossenen Form enthalten muß, zunächst mit einem deutlichen Übermaß (etwa 10 cm³) einer etwa 10⁰/₀igen neutralen Ammonmolybdatlösung und säuert dann unter tropfenweisem Zugeben von verdünnter Essig-, Salz- oder Schwefelsäure ganz schwach an. Zu diesem Gemisch fügt man sodann eine frisch bereitete alkalische Stannitlösung, hergestellt aus wenig Stannochlorid und einem sehr großen Überschuß an Natronlauge. Zur Auslösung der Reaktion genügt schon ein Tropfen einer 5⁰/₀igen Stannochloridlösung, andererseits stört ein beträchtliches Volumen, z. B. 20—30 cm³ derselben Lösung nicht. Der Zusatz dieser frisch bereiteten Lösung hat in der Kälte, und zwar nicht nach und nach, sondern in einem Guß zu erfolgen und in solcher Menge, daß eine klare Lösung resultiert.

Bei Anwesenheit von Kieselsäure zeigt sich momentan eine prächtige, dunkelblaue Lösung, die jedoch nach einiger Zeit mißfarbig werden kann.

Einmal koaguliertes Molybdänblau ist durch weiteren Zusatz von Natronlauge nicht mehr ohne weiteres in die gewünschte Lösung zu bringen. Zum Ansäuern der kieselsäurehaltigen Molybdatlösung lassen sich alle Säuren, auch Salpetersäure, verwenden.

Störend wirken unter normalen Umständen größere Mengen Arsen- und Phosphorsäure, die aber zu keiner Täuschung Anlaß geben können, da ja beim exakten Arbeiten nach dem Analysengang die Kieselsäure stets durch Abrauchen mit konz. Salzsäure ausgeschieden werden soll, während alle Salze der Arsen- und Phosphorsäure leicht löslich sind.

Die Anwesenheit der Kieselsäure gibt sich meist schon vor dem Zusatz der Stannitlösung durch eine Gelbfärbung der Kieselsäure-molybdänlösung zu erkennen, offenbar infolge der entstandenen Heteropolysäure. Wesentlich zum Gelingen der Reaktion ist die Verwendung einer großen Menge Ammonmolybdat im Verhältnis zur angewandten Kieselsäuremenge; diese Tatsache deutet darauf hin, daß hier eine mit Molybdänsäure gesättigte Kieselsäureverbindung vorliegen muß; ungesättigte geben die Reaktion nicht oder liefern doch recht zweifelhafte Resultate. Vielleicht läßt sich gerade auf Grund dieser Eigenschaft eine Aufklärung über die Zusammensetzung und Konstitution des Molybdänblaus erreichen. Die Reindarstellung und Bestimmung des sozusagen mit einer SiO_2 -Schicht umhüllten und dadurch in alkalischem Medium äußerst beständigen Molybdänblaus ist in Angriff genommen.

Zur Prüfung des Einflusses der Ammonmolybdatkonzentration für das Gelingen der Reaktion wurden Versuche ausgeführt, die in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3

Ver-such	Ammon-molybdat-Volumen	Mol Molybdän	Natrium-silicat	Gramm-Atom Silicium	Befund
1	1 cm ³	$5,66 \cdot 10^{-4}$	10 cm ³	$3,54 \cdot 10^{-3}$	Negativ
2	5 „	$2,83 \cdot 10^{-3}$	5 „	$1,77 \cdot 10^{-3}$	Negativ
3	10 „	$5,66 \cdot 10^{-3}$	4 „	$1,41 \cdot 10^{-3}$	Schwach blau
4	10 „	$5,66 \cdot 10^{-3}$	3 „	$1,06 \cdot 10^{-4}$	Blau
5	10 „	$5,66 \cdot 10^{-3}$	2 „	$7,08 \cdot 10^{-4}$	Stark blau
6	10 „	$5,66 \cdot 10^{-3}$	0,1 „	$3,54 \cdot 10^{-5}$	Stark blau

Zugrunde gelegt wurde das Ammonmolybdat des Handels von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Eine Steigerung der Ammonmolybdatlösung auf 20, 40 und mehr ccm^3 brachte keine Beeinträchtigung der Resultate. Das Auftreten einer etwaigen weißen oder gelben Fällung von Molybdän- bzw. Silicomolybdänsäure stört die Empfindlichkeit in keiner Weise.

Aus der Tab. 3 ist ersichtlich, daß erst bei einem ganz enormen Überschuß von Ammonmolybdat die Reaktion positiv ausfällt, und zwar liegt die unterste Grenze bei einem Verhältnis von 1 g Atom Silicium zu 5 Mol Molybdän.

Zur Verwendung kam eine frisch bereitete Lösung von Natriumsilicat, deren Titer gewichtsanalytisch festgelegt wurde einerseits durch Abbrauchen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure und Wägen des unlöslichen Rückstandes, andererseits durch Wägung der Sulfate mit der Kieselsäure und durch Bestimmung der Sulfate allein nach Vertreibung der Kieselsäure mittels Flußsäure. Es wurde so in 1 cm^3 der Lösung $0,0214 \text{ g SiO}_2 = 0,0100 \text{ g Si}$ gefunden.

Diese Natriumsilicatlösung diente gleichzeitig zur Messung der Empfindlichkeit der Reaktion. Bezeichnet man nach F. FEIGL¹⁾ als Erfassungsgrenze die Menge eines Elementes oder einer Verbindung in μg , die durch eine Reaktion gerade noch auffindbar ist, so ergibt sich aus dem Verhältnis vom angewandten Volumen in cm^3 zur Erfassungsgrenze in μg die Empfindlichkeit.

Folgende Tab. 4 zeigt die Empfindlichkeitsmessung.

Tabelle 4

Versuch	Menge Si g	Befund
1	$1 \cdot 10^{-2}$	Starke Blaufärbung
2	$2 \cdot 10^{-3}$	" "
3	$1 \cdot 10^{-4}$	" "
4	$5 \cdot 10^{-5}$	Blaufärbung
5	$1 \cdot 10^{-5}$	Schwache Blaufärbung
6	$5 \cdot 10^{-6}$	Noch Blau gefärbt
7	$5 \cdot 10^{-7}$	Negativ

Im vorliegenden Fall erhält man die Erfassungsgrenze aus Versuch 6 zu $5 \cdot 10^{-6} = 5 \mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$ und daher die Empfindlichkeit des Siliciumnachweises zu 1:1 000 000.

¹⁾ F. FEIGL, Z. analyt. Chem. 63 (1923), 408.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 178.

Bei einiger Erfahrung läßt sich, was für den Analytiker besonders wichtig ist, zwischen Farbtiefe und Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Proportionalität feststellen; ob jedoch der Quotient zwischen Farbtiefe und Kieselsäuregehalt bei allen Konzentrationen und bei Anwesenheit anderer Elektrolyte immer derselbe ist, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Nach Vorversuchen kann der Kieselsäuregehalt vom Leitungswasser leicht colorimetrisch nach dem angegebenen Verfahren gemessen werden.

Die Farbe verändert sich mit der Zeit, namentlich unter dem Einfluß von Licht und Luft, sowie beim Einleiten von Sauerstoff. Auf die wahrscheinliche Existenz einer kolloidalen Lösung von Molybdänoxyd deutet außer der Beobachtung des Tyndallkegels die Erscheinung hin, daß in einiger Zeit das Oxyd ausgeflockt und die überstehende Flüssigkeit farblos wird.

Die Reaktion muß unbedingt mit einer frisch bereiteten, stark alkalischen Stannitlösung in der Kälte ausgeführt werden. Beim Zusammenschütten beider Lösungen in der Hitze tritt wohl die Blaufärbung momentan auf, verschwindet aber sofort wieder. Dieser Vorgang beruht vermutlich auf einer weiteren Reduktion des blauen Oxyds durch die heiße Stannitlösung. Die Lösung färbt sich in solchen Fällen unter Bildung eines Niederschlages schmutzig grün.

Die Reaktion gelingt in saurer und alkalischer Lösung. Was den Einfluß anderer Verbindungen auf den Ausfall der Kieselsäureprobe anlangt, so stören Arsen- und Phosphorsäure, welche die Kieselsäure im Komplex vertreten können. Zum Nachweis der Kieselsäure als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier eignet sich die Verbindung nicht.

Anwesenheit anderer Stoffe, auch in relativ großen Mengen, stört die Empfindlichkeit der Reaktion nicht, obgleich z. B. Ce, Zr, Ti, B, Th als Zentralatom im Molybdänkomplex fungieren können. Auch Flußsäure übt keine hemmende Wirkung aus, während sogar komplex gebundene Kieselsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure die Reaktion hervorruft. Beim Erwärmen einer Spur Flußsäure im Glasgefäß tritt, nach der angegebenen Arbeitsvorschrift behandelt, Blaufärbung ein, während verdünnte Flußsäure, im Platintiegel neutralisiert, negativen Ausfall der Reaktion zeigt. Ammoniumchlorid stört, auch in enormem Überschuß, in keiner Weise, während freies Ammoniak die Komplexbildung vollkommen verhindert. Wesentlich ist also bei Anwesenheit von Ammoniak, die Lösung nach dem Zusatz

von Ammonmolybdat anzusäuern. Bei Anwesenheit von Kupfer ist Ammoniak zu vertreiben.

Kaliumcuprocyanid, Kaliumjodat und -bromat, Sulfite und Thio-sulfate stören nicht, Blausäure nur in sehr großen Mengen. Dabei verblaßt die Farbe unter Bildung eines Molybdän—Cyankomplexes. Diese Erscheinung besitzt jedoch für die Analyse keine wesentliche Bedeutung, da im gewöhnlichen Gang der Untersuchung beim Abrauchen der Kieselsäure sich die Blausäure quantitativ verflüchtigt.

Es liegt ferner ein nach allen Richtungen geprüftes Analysenmaterial vor. In den folgenden Versuchen wurde mit Natrium—Kaliumcarbonat im Nickeltiegel kurze Zeit geschmolzen und nach dem angegebenen Verfahren auf Kieselsäure geprüft. Es gelang auf diese Weise geringste und große Mengen an Kieselsäure eindeutig nachzuweisen, so in Quarz, Kieselgur, Zement, Carborund, Granat, Feldspat, Jenaer Glas, Porzellan, Smalte, Zeolith, Permutit und in zahlreicher Gangart enthaltenden Erzen wie Chromeisenstein u. a. Kiese und Blenden, wie z. B. Zinkblende, mußten nach dem Aufschließen zur Entfernung des störend wirkenden Schwefelwasserstoffs kurz mit Salzsäure erwärmt werden.

So ergaben je 10 mg eines Granates von 35,5 % SiO_2 , eines Feldspates von 43,7 % SiO_2 und eines Jenaer Geräteglases von 65,3 % SiO_2 eine Schmelze, von der ein Bruchteil zum deutlichen positiven Ausfall der Probe genügte.

Die Reaktion wurde von zahlreichen Praktikanten im hiesigen Institut ausgeführt und lieferte in den verschiedensten Gemischen einwandfreie Ergebnisse.

Zahlreiche Silicide wie Ferrosilicium von wechselndem Siliciumgehalt, Calciumsilicid, Silumin und Kupfersilicid zeigten nach dem Schmelzen mit Natriumhydroxyd ausnahmslos die Kieselsäurereaktion. Interessant ist bei der Analyse des Kupfersilicids, daß hier schon vor dem Zusatz der Stannitlösung Blaufärbung eintritt, herrührend von dem gebildeten Cuprosalz, das stark reduzierende Eigenschaften hat. Blindversuche zeigten, daß bei Gegenwart von Cuprosalz ohne Kieselsäure eine etwa auftretende Blaufärbung bei Zusatz der alkalischen Stannitlösung sofort verschwindet. Eine in Glasflaschen längere Zeit aufbewahrte Natriumhydroxyd- und Ammoniaklösung zeigt ebenfalls die Kieselsäurereaktion.

Zusammenfassung.

Das hier geschilderte Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Kieselsäure, unter geeigneten Bedingungen recht beständige, den entsprechenden Arsen- und Phosphorsäurederivaten nahestehende, gelb gefärbte Heteropolysäuren zu bilden. Diese Komplexe erleiden im schwach sauren Medium bei Zugabe einer großen Menge alkalischer Stannitlösung Zersetzung unter Bildung einer blauen, hinsichtlich der Konstitution noch nicht aufgeklärten niederen Oxydationsstufe des Molybdäns. Dieser spezifische Nachweis der Kieselsäure glückte in allen Fällen, wo siliciumhaltige Verbindungen anwesend waren, und stellt gleichzeitig die einzige Farbreaktion dieser Säure dar.

Die Feststellung auch geringer Mengen Kieselsäure kann auf diesem Wege in weit kürzerer, eleganterer und in ebenso sicherer Weise ausgeführt werden, wie nach dem bekannten und erprobten Verfahren der Siliciumtetrafluoridprobe, ohne ihr an Genauigkeit nachzustehen.

München, *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1928.

Gleichgewichtsstudien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff I.

Von RUDOLF SCHENCK und KARL JORDAN.

Mit 3 Figuren im Text.

Das sogenannte Abrösten der Schwermetallsulfide, ihre Oxydation durch den Luftsauerstoff, wird erfahrungsgemäß in einigen Fällen durch einen Zuschlag von Kalk modifiziert. In einer Reihe von Abhandlungen haben wir zeigen können, daß sich die Metallsulfide mit ihren festen Oxydationsprodukten, mögen es Oxyde oder Sulfate sein, und Schwefeldioxyd ins Gleichgewicht setzen und daß die Störung der heterogenen Gleichgewichte den Verlauf der Umsetzung in verschiedene Richtungen zu lenken vermag.

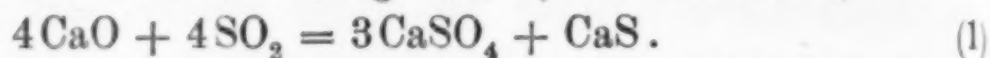
Offenbar ist auch der Einfluß, den die Gegenwart von Kalk auf den Reaktionsverlauf der Röstung ausübt, auf solche Gleichgewichtsstörungen zurückzuführen. Schwefeldioxyd, von dessen Konzentration in der Atmosphäre die Natur der entstehenden festen Bodenphasen abhängig ist, wird bei höheren Temperaturen durch gebrannten Kalk absorbiert und es kann z. B. bei der Abröstung des Bleisulfides die Entstehung von Bleioxyd gegenüber der von basischem oder gar neutralem Bleisulfat begünstigt werden. Die Erfahrungen bei dem Bleisulfidverblaseverfahren von HUNTINGTON und HEBERLEIN stehen mit diesen theoretischen Erwägungen im besten Einklange.

Will man den Einfluß des Kalkes auf ein heterogenes Sulfidgleichgewicht richtig abschätzen, ist eine genaue Kenntnis des Systemes Ca-S-O Vorbedingung. In der Literatur findet man darüber nur wenig. Da es sich um eine Angelegenheit von einiger Bedeutung handelt, sind wir ihr nachgegangen und haben die scheinbar einfache Umsetzung von Calciumoxyd mit Schwefeldioxyd näher studiert.

Mit dieser Reaktion haben sich vor fast fünfzig Jahren K. BIRNBAUM¹⁾ und C. WITTICH beschäftigt. Unterhalb 400° konnten

¹⁾ K. BIRNBAUM, Ber. 13 (1880), 651.

sie keine Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander wahrnehmen. Erst oberhalb 418° in einem Bade von geschmolzenem Zink setzte eine solche, kenntlich an der Absorption des Schwefeldioxyds, ein. Dabei bildet sich Sulfit; BIRNBAUM und WITTICH nehmen ein basisches Salz $6\text{CaO} \cdot 5\text{SO}_2$ an, da die aufgenommene Gasmenge zur Bildung des neutralen Sulfits CaSO_3 nicht ausreichte. Versuche, unter erhöhtem Gasdruck eine Vervollständigung der Absorption zu erreichen, haben sie nicht ausgeführt. Dagegen beobachteten sie bei etwa 500° eine Erhöhung der Aufnahmefähigkeit des Kalkes, begleitet von einer Veränderung der Bodenphasen. Das Sulfid lagert sich bei dieser Temperatur in ein Gemisch von Sulfid und Sulfat um. Die Autoren formulieren die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Kalk selbst nicht, ihre Anschauungen darüber aber gibt man wohl ziemlich richtig wieder, wenn man schreibt



Die Umkehrung dieser Umsetzung spielt bei den Verfahren zur Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Gips eine Rolle.¹⁾

Danach war bei dem System Ca-S-O das Beobachtbarwerden heterogener Gleichgewichte zu erwarten. Der phasentheoretischen Behandlung hatte aber bei der Unvollständigkeit der früheren Angaben eine experimentelle Untersuchung voranzugehen darüber, ob die Umsetzung zwischen Kalk und Schwefeldioxyd wirklich in dem durch die Gleichung wiedergegebenen oder einem anderen Sinne verläuft.

Mit unseren bei früheren Untersuchungen bewährten Methoden haben wir bei der Temperatur 600° noch einmal genau die Schwefeldioxydmenge zu bestimmen versucht, welche zur vollständigen Umsetzung mit einer gewogenen Calciumoxydmenge erforderlich ist, und zweitens die Endprodukte des Vorganges festgestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Gleichung (1) den Verlauf nur unvollständig beschreibt.

Die Apparatur ist die von RUD. SCHENCK und seinen Mitarbeitern für die quantitative Untersuchung von Gleichgewichten zwischen festen Stoffen und Gasen stets verwendete und mehrfach beschriebene.²⁾ Das wesentliche an ihr ist die Möglichkeit, bei der Reaktion verwendete und verschwindende Gasmengen jederzeit genau zu messen.

¹⁾ Vgl. D.R.P. 339 611 Kl. 12 vom 28. Oktober 1917. Zbl. 1921, IV., S. 787.

²⁾ Z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 122.

Die feste Substanz befand sich in einem Aloskaschiffchen, welches in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr eingeführt worden war. Dieses lagerte in einem Ubbelohdeofen so, daß sich das Schiffchen seiner ganzen Länge nach in einem Bereiche konstanter Temperatur befand. Ein mit den notwendigen Bohrungen versehener Schamotteblock füllte den Raum zwischen Porzellanrohr und Marquandrohr des Ofens vollständig aus und trug zur Vermeidung von Temperaturschwankungen wesentlich bei.

Das Calciumoxyd, welches zur Erzielung einer besonders guten Reaktionsfähigkeit sehr rein und sehr fein verteilt sein mußte, auf keinen Fall aber sintern durfte, wurde in der Apparatur selbst erzeugt, nachdem in das Schiffchen eine bestimmte Menge reinsten Calciumcarbonats eingewogen worden war. Dieses wurde bei 800° bis 900° sorgfältig gebrannt und das Gas abgepumpt, bis jede Abgabe aufhörte. Zur Entfernung der letzten Kohlendioxydreste blieb es bei dieser Temperatur im Hochvakuum (durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe erzeugt) so lange stehen, bis die Zersetzung absolut durchgeführt worden war.

Dann erst wurde die Temperatur auf die Reaktionstemperatur 600° abgesenkt und mit der Aufgabe des Schwefeldioxyds begonnen. Es war so die Gewähr geboten, daß das Oxyd kein Wasser anziehen konnte und vollkommen rein bleiben mußte.

Im Anfang wurde das Gas von dem Kalk vollständig verschluckt, später verlangsamte sich die Absorption und hörte auf, als der Druck auf 33 mm Quecksilbersäule heruntergelaugt war. Dieser Druck entspricht aber keiner univarianten Gleichgewichtseinstellung, denn bei der Wegnahme des Gasrestes mit der Luftpumpe bis auf 1 mm Druck, gab der Bodenkörper kein Gas wieder ab, offenbar war der Stillstand durch eine außerordentlich kleine Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht.

Der Umsatz, an der Gleichung (1) gemessen, betrug nur 53% der theoretischen, wie sich aus der Größe des Einsatzes und der Menge des beim Stillstand verbrauchten Schwefeldioxyds berechnen läßt. In das Schiffchen eingewogen waren 1,5875 g CaCO_3 , diese entsprechen 0,8892 g CaO . Das zur Einwirkung gebrachte Gas betrug 190 cm³ (0°, 760 mm). Die Kalkmenge machte also 15,9 Millimol, die des Schwefeldioxyds 8,5 Millimol aus.

Um eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, haben wir die Temperatur schließlich auf 900° erhöht und bei ihr die Behandlung des Kalks mit Schwefeldioxyd fortgesetzt.

Die Absorption setzte sofort wieder ein, verminderte dann aber ihre Geschwindigkeit und kam schließlich wieder zum Stillstand; diese Vorgänge wiederholten sich bei jeder neuen Gasaufgabe. Der erreichte Enddruck lag gewöhnlich sehr tief, nahm aber mit jeder neuen Gasladung zu. Nach der Umsetzung der ersten Portion betrug er 29 mm, nach der zweiten 32 mm und nach der dritten 76,5 mm. Zuletzt haben wir den Reaktionsraum mit dem Vorratsraum, dessen Inhalt wir kannten, in Verbindung gelassen, um stets eine verhältnismäßig hohe Schwefeldioxydkonzentration und gute Reaktionsgeschwindigkeit zu haben. Aus der Druckabnahme war die jeweilig absorbierte Schwefeldioxydmenge zu entnehmen. In Tabelle 1 sind die Beobachtungen während der letzten Periode zusammengestellt.

Tabelle 1.

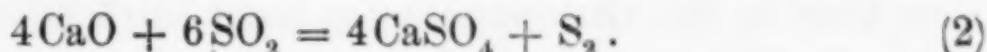
Einsatz von CaO in Millimol	Temp.	Verbrauchtes SO ₂		Versuchsdauer in Stunden
		in cm ³	in Millimol	
16	900°	381	17	0
—	—	454	20,3	14,5
—	—	459	20,5	20,25
—	—	489	21,8	62,5
—	—	490,5	21,9	66,5
—	—	495,5	22,1	86,5
—	—	502,5	22,4	110,5
—	—	508,5	22,7	134,5
—	—	509,5	—	144,5
—	—	511	22,8	158,75
—	—	513	22,9	162,5
—	—	514	—	169,5
—	—	514,5	—	182,5
—	—	515,2	23,0	186,5
—	—	519	23,2	230,75
—	—	519	—	241,25
—	—	520,5	23,5	254,75

Am Schlusse der Reaktion hatten sich 16 Millimol Kalk mit nahezu 24 Millimol Schwefeldioxyd umgesetzt. Auf ein Mol Calciumoxyd sind also nicht ein Mol Schwefeldioxyd, wie man nach Gleichung (1) erwarten sollte, verbraucht, sondern anderthalb. Besagte Gleichung gibt also den Umsetzungsverlauf nicht richtig wieder.

Schon lange vor der Beendigung des Versuchs machte sich in dem Glasschliff, welcher die Verbindung des Porzellanrohres, in dessen Inneren die Umsetzung vor sich ging, mit der übrigen Apparatur vermittelte, ein gelblich weißer Niederschlag bemerkbar, der unschwer als Schwefel zu erkennen war. Beim Öffnen des

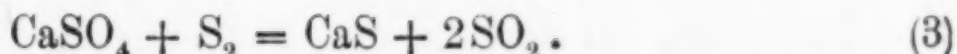
Rohres nach Beendigung des Versuches konnten sowohl an den kühlen Stellen der Porzellanwandung als auch an einem eingelegten Füllstabe reichliche Schwefelmengen festgestellt werden.

Hierdurch wurde der wirkliche Reaktionsverlauf klar gelegt. Man hat ihn zu formulieren

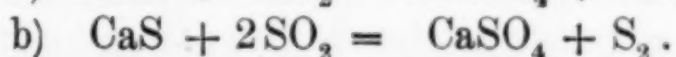
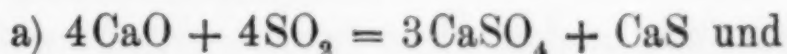


In der Gasphase ist also außer Schwefeldioxyd stets Schwefeldampf enthalten.

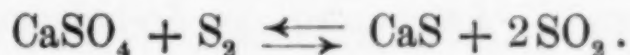
Die Beobachtung wird sehr interessant, wenn wir sie mit der Feststellung des italienischen Chemikers SESTINI¹⁾ zusammenzureimen versuchen. Er hatte der Behauptung der Schwefelbergleute, „daß der Gips den Schwefel fresse“, daß die Anwesenheit von Gips beim Ausschmelzen des Schwefels im sizilianischen Calcaronebetrieb die Ausbeute beeinträchtigt, auf den Grund gehen wollen und hat die Richtigkeit der Behauptung durch eigene im Jahre 1874 ausgeführte Versuche erhärten können. Er fand nämlich, daß Calciumsulfat und destillierender Schwefel miteinander unter Bildung von Calciumsulfid und Schwefeldioxyd reagieren, entsprechend der Gleichung



Aus unseren oben mitgeteilten Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß die Umsetzung von Kalk und Schwefeldioxyd sich in zwei Stufen vollzieht



Von diesen ist die erste mit (1) identisch, während b) die Umkehrung von (3) darstellt, so daß wir schreiben können



Wir dürfen also das Auftreten von heterogenen Gleichgewichten erwarten.

Ehe wir über unsere weiteren Beobachtungsergebnisse berichten, wollen wir uns mit Hilfe der Phasentheorie über die bestehenden Möglichkeiten zu orientieren versuchen.

Wir haben es mit dem Dreistoffsystem Ca-S-O zu tun, bei dem die Beziehung

$$P + F = 5$$

gilt. (P , Zahl der Phasen; F Zahl der Freiheitsgrade.) Die Gas-

¹⁾ SESTINI, Ber. 7 (1874), 1295.

phase enthält die beiden Molekelarten SO_2 und (bei hohen Temperaturen) S_2 ; als Bodenphasen haben wir zu berücksichtigen die drei Verbindungen CaO , CaS und CaSO_4 . Ob die beiden ersten miteinander eine Mischkristallphase bilden können, ist nicht bekannt, ihre Kristalle besitzen zwar den gleichen Steinsalztyp, unterscheiden sich aber in den Gitterkonstanten recht beträchtlich, um rund 16%. Beim Oxyd ist $a = 4,79 \text{ \AA}$, beim Sulfid $a = 5,68 \text{ \AA}$. Höchstens käme eine sehr beschränkte partielle Mischbarkeit der beiden festen Stoffe in Frage. Deshalb wollen wir die Mischkristallphasen zunächst außer Betracht lassen.

Die Gleichgewichtsbeziehung, auf welche wir soeben stießen,

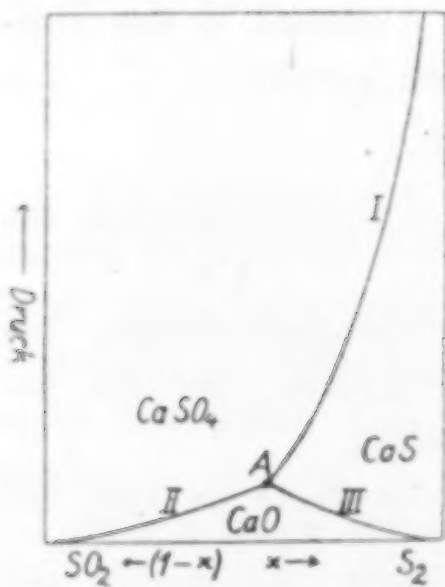


entspricht mit ihren zwei Bodenphasen unter der Gasatmosphäre einem bivarianten Gleichgewichte. Außer ihm sind noch zwei weitere denkbar



Zu rechnen haben wir auch mit dem Auftreten eines univarianten Gleichgewichts, bei dem die drei Bodenphasen CaO , CaS und CaSO_4 unter der Gasatmosphäre koexistieren.

Über die Verteilung der Existenzgebiete der drei Bodenphasen in der Isothermenebene orientiert uns das Massenwirkungsgesetz. Bezeichnen wir mit x den Molenbruch des Schwefeldampfes (S_2 -Moleküle), mit $1 - x$ den des Schwefeldioxyds und mit P die Summe der Partialdrucke der beiden gemischten Gase, so erhalten wir die Gleichgewichtskonstanten der drei bivarianten Beziehungen



F g. 1.

$$k_I = \frac{x}{(1-x)^2} \cdot \frac{1}{P},$$

$$k_{II} = \frac{x}{(1-x)^6} \cdot \frac{1}{P^5},$$

$$k_{III} = \frac{x^3}{(1-x)^2} \cdot P.$$

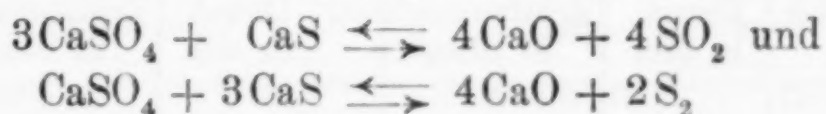
Erhöhung des Gasdruckes begünstigt bei I und II die Schwefel-
seite, bei III aber die Schwefeldioxydseite.

Die graphische Darstellung der drei Beziehungen in der x , P -Ebene sehen wir in der schematischen Fig. 1. Aus ihr ist der Verlauf der bivarianten Gleichgewichtskurven und ihr Zusammen-treten zu einem unvarianten Gleichgewichte im Punkte A zu entnehmen. Quantitativ gibt sie die Verhältnisse nicht wieder, sondern ist nur für die erste Orientierung bestimmt.

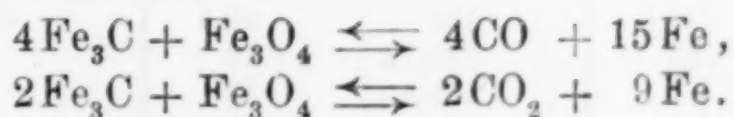
Die praktische Erfahrung, welche wir uns durch die große Zahl unserer Untersuchungen an heterogenen Gleichgewichten erworben haben, hat uns gelehrt, daß am leichtesten die Lagen der unvarianten Gleichgewichte zu ermitteln sind und insbesondere die dazu gehörigen Tensionen. Wir waren daher bestrebt, zunächst die Drucke P_A experimentell zu bestimmen.

Zu unserem unvarianten Gleichgewichte A konnten mehrere Wege führen, man brauchte nur für die gleichzeitige Anwesenheit der drei Bodenphasen CaO , CaS und CaSO_4 zu sorgen, um seine Einstellung zu erzwingen. Leider ist, von welcher Seite auch man ausgehen möge, die Einstellungsgeschwindigkeit eine sehr kleine und außerdem wird die Einstellungsgenauigkeit durch die Entmischung des Gases durch Niederschlagen von Schwefel an den kühleren Stellen der Apparatur beeinträchtigt. Es ist uns aber gelungen, für die charakteristischen Druckwerte eine obere und eine untere Grenze festzulegen, welche uns eine ziemlich genaue Schätzung der richtigen Drucke ermöglicht.

Um zu den Reaktionstensionen von A zu gelangen, haben wir wasserfreies Calciumsulfat und Calciumsulfid miteinander innig gemischt und erhitzt. Dabei reagieren die Stoffe unter Bildung von Calciumoxyd und zwar verlaufen gleichzeitig die beiden Vorgänge



d. h., es entsteht gleichzeitig Schwefeldioxyd und Schwefeldampf und die Reaktion findet ihr Ende, sobald das univariante Gleichgewicht erreicht ist. Ein solch gleichzeitiger Verlauf zweier verschiedener Reaktionen ist nichts Seltenes, ein Seitenstück z. B. haben wir bei der Umsetzung von Eisencarbid mit Eisenoxyden zum Metall, bei welcher gleichzeitig Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd nach zwei verschiedenen Gleichungen entstehen:



Das reine Calciumsulfat wurde aus reinstem Carbonat durch Auflösen in Salzsäure und Umsetzen des Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus dem so gewonnenen Dihydrat haben wir das Wasser durch Glühen entfernt. Das wasserfreie Sulfat diente auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung reinen Calciumsulfides, welches sich leicht durch Reduktion mit Kohlenoxyd erhalten läßt. Wir leiteten das aus Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene reduzierende Gas in langsamem Strome 24 Stunden lang bei 800—900° über ein in einem Porzellanrohr liegendes, mit Calciumsulfat gefülltes Schiffchen. Die Gewichtsabnahme zeigte uns die quantitative Reduktion zum Sulfid an.

Es wurden nun 0,14 g Sulfid und 0,90 g Sulfat miteinander gemischt in die Apparatur zur Tensionsbestimmung eingesetzt. Dann wurde bei Temperaturen, bei denen eine Gasentwicklung aus den Bodenkörpern noch nicht erfolgt, das Präparat durch dauernde Aufrechterhaltung des Hochvakuums mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe von anhaftenden Gasen völlig befreit, so daß sie die Tensionseinstellungen nicht beeinflussen konnten. Über die Methode selbst ist nichts Neues zu sagen, es ist die von uns bei früheren Gleichgewichtsmessungen schon oft verwendete.

Nach Entfernung der Fremdgase begann ein vorsichtiges Steigern der Temperatur, um das Einsetzen der Gasentwicklung beobachten zu können. Sie machte sich bei 800° bemerkbar, wir mußten aber, um eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, auf

Tabelle 2.

Temperatur 850°		Temperatur 900°		Temperatur 950°	
Erhitzungsdauer in Stunden	Druck in mm	Erhitzungsdauer in Stunden	Druck in mm	Erhitzungsdauer in Stunden	Druck in mm
0	11,5	221,5	27	411	36
45	18	224,5	27	414,5	42
48,5	18	235,5	28	428,5	40,5
68,75	18	241,25	28	432,5	43
79,25	18	248,5	28,5	452,5	43,5
94	18,6	261,5	28	457	46
103,25	19	271	29,5	477	45,5
116,5	19	284,75	28	487,75	46,5
125,5	20	294	29	500,5	46,5
140,5	20	308,5	27,5	548,75	45
150,75	20	317	30		
165,5	20,5	333	30,5		
213,5	23	380,75	30		
		390,5	31		
		405	29,5		

850° hinaufgehen. Auch hier schreitet die Gasentwicklung nur langsam fort. Der Versuch nahm im ganzen 37 Tage in Anspruch. Sobald der Druck sich nicht mehr wesentlich änderte, haben wir die Temperatur auf 900° und dann auf 950° gesteigert.

Die Beobachtungsdaten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die graphische Aufzeichnung der Gasentwicklung mit der Zeit (Fig. 2) läßt deutlich erkennen, daß bei 850° und 900° trotz der langen Versuchsdauer die EndEinstellung noch nicht erreicht war, daß die beim Abbruch der Versuchsreihe beobachteten Drucke nur als eine untere Grenze für die Tensionen anzusehen sind.

Aus diesem Grunde haben wir es versucht, uns den Gleichgewichtslagen von oben durch Gasabsorption zu nähern und so einen oberen Grenzwert zu erhalten. Wir haben das durch Senkung der Temperatur von 950° zunächst auf 900° und dann auf 850° erreicht.

Die wirklichen Tensionswerte dürften nicht

weit von der Mittellage zwischen den beiden Grenzen entfernt sein.

Die Tabelle 3 gibt uns den Gang der Drucke während der Absorption wieder, der untere Teil der Fig. 2 liefert die bildliche Darstellung dafür.

Tabelle 3.

Temperatur 900°		Temperatur 850°	
Versuchsdauer in Stunden	Druck in mm	Versuchsdauer in Stunden	Druck in mm
0	45	152,5	36,5
3	36,5	153,75	34,5
4	36,5	156,5	34,5
6,75	37	168	32
11,25	36,5	179	32 5
24	36	192	32
27	37	216	31
34,25	34,5		
58,5	37,5		
72,25	35		
82	37,4		
97	37		
144,5	37		

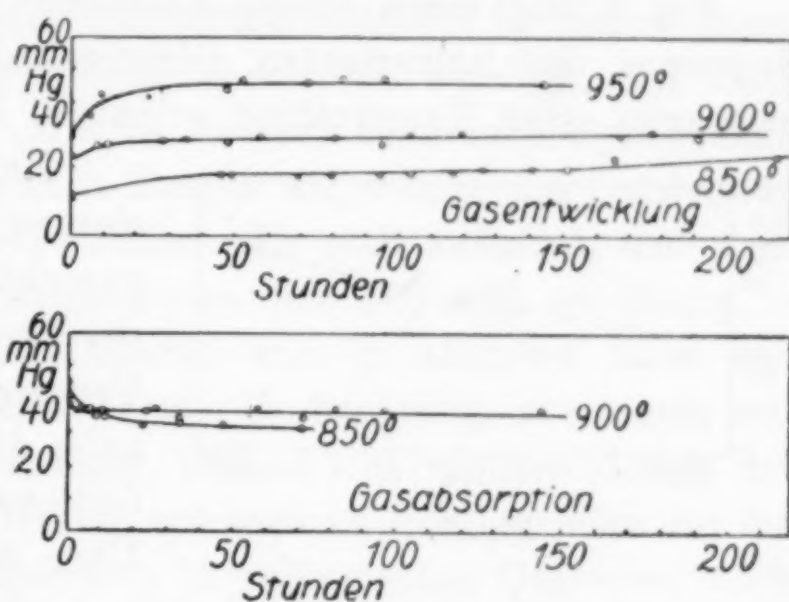


Fig. 2.

Die folgende kleine Tabelle 4 stellt die unteren und oberen Grenzwerte sowie die Mittelwerte zusammen, die letzteren dürften den richtigen Gleichgewichtstensionen ziemlich nahe kommen.

Tabelle 4.

Temp.	Untere Grenzwerte	Obere Grenzwerte	Wahrscheinlichste Mittelwerte
850°	23 mm	31 mm	27 mm
900	31	37	34
950	46,5	46,5	46,5

Fig. 3 zeigt einen kurzen Ausschnitt aus dem Temperaturdruckdiagramm des univarianten Gleichgewichts, soweit unsere Beobachtungen seine Konstruktion erlauben.

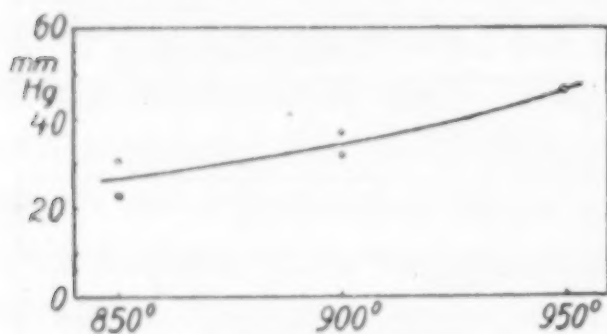


Fig. 3.

Zur vollständigen Charakterisierung der univarianten Gleichgewichte gehört außer der Angabe der Druckgrößen für die einzelnen Temperaturen auch noch die Angabe des Verhältnisses von Schwefeldioxyd zu Schwefeldampf S_2 . Über diesen wichtigen Punkt ver-

mögen wir zu unserem Bedauern heute noch keine Aussage zu machen. Zur Bestimmung dieses Volumverhältnisses bedarf es einer Änderung der Arbeitsmethode; mit den gewöhnlichen analytischen Verfahren ist bei der geringen Größe der Gastensionen der Frage direkt nicht beizukommen. Voraussichtlich gibt aber die weitere Verfolgung der bivalenten Gleichgewichte I, welche man bei höheren Drucken untersuchen kann, ein Mittel, um die Lücke in unserer Kenntnis zu schließen.

Die beste Aussicht auf die Bestimmung von K_1 bietet die Umsetzung von Schwefelcalcium in einem langsamen Strome von Schwefeldioxyd bei konstanter Temperatur und Atmosphärendruck und die Messung des Verhältnisses $SO_2:S_2$ in dem mit Schwefel beladenen entweichenden Gase. Wir sind mit der Durchführung dieser Versuche beschäftigt und werden seinerzeit über das Ergebnis berichten.

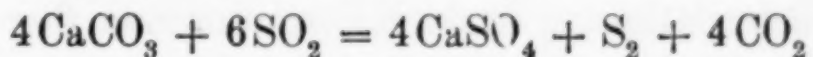
Aus der Kleinheit der Tensionen des Vierphasengleichgewichts entnehmen wir, daß die bivalenten Gleichgewichte II und III, da sie nur bei noch kleineren Drucken sich einstellen, sehr ungünstig für die Beobachtung liegen. Sie werden aber der Berechnung zu-

gänglich, sobald man das Gleichgewicht I und damit auch die x -Werte für A genau kennt, da A auch ein Punkt von II und III ist und zwischen den Gleichgewichtskonstanten K_I , K_{II} und K_{III} bestimmte Beziehungen bestehen. Es ist ja

$$k_I = \sqrt[4]{k_{II} \cdot k_{III}}.$$

Nach Abschluß der noch ausstehenden Versuche werden wir die schematische Zeichnung Fig. 1 durch eine maßgerechte Isotherme ersetzen können.

Das in dieser Veröffentlichung behandelte System von Umsetzungen, bei denen sich der elementare Schwefel in bisher unbekannter Weise an heterogenen Gleichgewichten beteiligt, hat nicht nur theoretisches Interesse. Die bei unseren Untersuchungen zutage getretenen Tatsachen regen auch Fragen an, welche die Entstehung des Schwefels in der Natur betreffen. Es muß auffallen, daß z. B. in den sizilianischen Schwefelfundorten der Schwefel so häufig in Gemeinschaft mit Gips und Cölestin und in nächster Nähe von Kalkschichten angetroffen wird. Diese Beobachtung, zusammen mit den Ergebnissen dieser Abhandlung, läßt es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß es außer den bisher erörterten¹⁾ Möglichkeiten für die Entstehung der Schwefelvorkommen in vulkanischen Gegenden noch eine weitere gibt, bei welcher Schwefeldioxyd als die Ursubstanz der Schwefelbildung anzusehen ist. Sie ist gegeben, sobald Ausbrüche von heißem Schwefeldioxyd in Kalkstein erfolgen und man wird der Meinung, daß eine Umsetzung



auch für die Entstehung von Schwefel neben Gips in vulkanischen Gegenden in Betracht kommen kann, eine Berechtigung nicht absprechen können.

Zum Schlusse sei mit Dank erwähnt, daß auch für diese Untersuchung die apparativen Hilfsmittel von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden.

¹⁾ Vgl. hierzu C. HINTZE, Handb. d. Mineralog. I, Abt. 1, S. 81.

Münster i. W., Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, den 22. November 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1928.

Über die beiden Formen des kristallinen Berylliumhydroxydes und über das System $\text{BeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Von R. FRICKE und H. HUMME.¹⁾

Mit 2 Figuren im Text.

I. Die beiden Modifikationen des kristallinen Berylliumhydroxydes.

Fällt man Berylliumhydroxyd aus Be-Salzlösungen mit Alkali, so erhält man einen amorphen, gallertigen Niederschlag, der äußerlich dem des Aluminiumhydroxydes ähnelt. Wie schon HABER und VAN OORDT eingehender untersuchten, geht dieses Berylliumhydroxyd mit der Zeit in einen schwerer löslichen Zustand über.²⁾ Diese Alterung kann erheblich beschleunigt werden durch Erhitzen des Geles unter Wasser, Ammoniakwasser oder verdünnter Alkalilauge. FREUNDLICH stellte durch Röntgenaufnahmen fest, daß die Alterung verbunden ist mit einem Übergang in den kristallinen Zustand: Ein durch längeres Erwärmen mit NH_3 -Lösung gealtertes Präparat gab das Debyogramm eines unzweifelhaft kristallinen Körpers.³⁾

Der Wassergehalt des Berylliumhydroxydes vermindert sich bei der Alterung bis auf ein H_2O pro BeO .

Durch langsame Hydrolyse von zu diesem Zwecke vorsichtig verdünnter Alkaliberyllatlösung in der Kälte kann man ebenfalls kristallinisches Berylliumhydroxyd erhalten. Die Präparate sind zum Teil auch kryptokristallin, zum Teil bestehen sie aus unter dem Mikroskop erkennbaren sechsseitigen Täfelchen oder schön ausgebildeten Doppelpyramiden, welche lebhaftere Doppelbrechung zeigen. Präparate, welche nur aus Doppelpyramiden bestehen, gewinnt man besonders leicht durch Umkristallisieren von Berylliumhydroxyd aus

¹⁾ Dissertation H. HUMME, Münster i. W. 1928, II. Teil. Über die Arbeit wurde im Rahmen des von R. FRICKE auf der Hamburger Naturforschertagung 1928 gehaltenen Vortrages auszugsweise berichtet.

²⁾ F. HABER u. G. VAN OORDT, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377. Dort auch Besprechung der älteren Literatur über Berylliumhydroxyd.

³⁾ H. FREUNDLICH, Capillarchemie, 2. Aufl. (1922), S. 457. Für Aluminiumoxydhydrat wurde Entsprechendes festgestellt von R. FRICKE, Z. Elektrochem. 26 (1920), 141 ff. Zur ganzen Fragestellung vgl. F. HABER, Die Naturwissenschaften 13 (1925), 1007.

heißer konzentrierter Alkalilauge.¹⁾ Ein gleiches Präparat wurde aber auch durch langsame Hydrolyse in verschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur gewonnen aus einer Natriumberyllatlösung, welche in folgender Weise hergestellt war:

Rund 17fach normale Natronlauge wurde bei etwa 60° mit jungem Berylliumhydroxyd gesättigt, nach dem Abkühlen etwas verdünnt, so daß das Ungelöste sich gut absetzen konnte, vom Ungelösten abgegossen und weiter verdünnt bis zum spez. Gew. 1,2. Nach einigen Wochen hatte die Lösung nur ein wenig Eisenoxydhydrat abgeschieden, von dem auch abgegossen wurde.

Der einheitlich kristallisierte Niederschlag bildete sich dann bei weiterem Stehen in verschlossenem Gefäß ganz langsam im Verlauf von rund 6 Monaten.

Die Zusammensetzung all dieser, wie beschrieben, aus Beryllatlösung gewonnenen Präparate ist ebenfalls $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ihr Röntgendiagramm nach DEBYE-SCHERRER ist aber von dem des durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak erhaltenen vollkommen verschieden.²⁾ Es existieren demnach vom Berylliumhydroxyd zwei verschiedene kristallisierte Modifikationen der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ganz entsprechend dem Vorkommen je zweier Modifikationen der kristallisierten Oxydhydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁾, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ und anderer.

Wie für die zwei zuletzt genannten Oxydhydrate, gelang es uns auch für das kristallisierte $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ die gegenseitigen Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen zu klären: Die nach HABER und VAN OORDT durch Erhitzen unter Ammoniaklösung erhaltene Form erwies sich bei 30° als metastabil gegenüber der aus Beryllatlösung gewonnenen. Dies wiesen wir durch folgende Versuchsreihe nach:

Aus einer Berylliumsulfatlösung wurde Berylliumhydroxyd in der Kälte mit Ammoniak gefällt, durch mehrmaliges Dekantieren oberflächlich gereinigt, abfiltriert, einige Male auf dem Filter kalt gewaschen und dann in einen Rundkolben aus Jenaer Glas überführt, in dem es unter 10%igem Ammoniak am Rückflußkühler 24 Stunden auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt wurde. Während

¹⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 245 ff.

²⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, l. c. S. 248.

³⁾ J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 203.

⁴⁾ J. BÖHM, l. c. S. 208 u. R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 249.

⁵⁾ R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 48 u. R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, l. c. S. 249.

der Operation wurde einige Male durch den Kühler etwas konzentrierte NH_3 -Lösung nachgegeben.

Nach dieser Behandlung war aus dem Niederschlag ein sehr feinteiliges weißes Pulver geworden, das sich gut absetzte und sich leicht abfiltrieren und auswaschen ließ. Es wurde über CaCl_2 getrocknet. CO_2 war durch vorsichtiges Übergießen und Lösen mit konzentrierter Salzsäure darin nicht nachzuweisen. Sein Wassergehalt entsprach der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gefundener Glühverlust: 42,05% gegen 41,86% der Theorie). Es hatte Neigung an feuchter Luft etwas Adsorptionswasser aufzunehmen. Sein Röntgenogramm nach DEBYE-SCHERRER war mit dem früher an einem in gleicher Weise hergestellten Präparat gewonnenen¹⁾ identisch.

Dieses Präparat wurde nun mit verschiedenen konzentrierten Natronlaugen in Gefäßen aus Jenaer Glas bei $30^\circ \pm 0,1^\circ$ über Kopf geschüttelt und Proben der Lösungen nach verschiedenen Schüttelzeiten analysiert.²⁾ Die Versuche sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1.

Löslichkeiten des durch 24stündiges Kochen mit NH_3 -Lösung gealterten Berylliumhydroxyds in Natronlauge bei 30° .

Nr.	An-gewandte Laugen-menge cm^3	Ange-wandte Menge Boden-körper g	Konzentration des NaOH der Lösung in Gew.-% vor dem Schütteln	Schüttel-zeit in Stunden	Konzentration des NaOH der Lösung in Gew.-% nach dem Schütteln	BeO-Ge-halt der Lösung in Gew.-%
1	85	1,5	20,01	2	19,87	0,852
				72	19,83	0,883
				280	19,89	0,741
2	85	4,0	25,33	2	24,71	1,94
				72	24,68	1,95
				280	24,82	1,80
3	80	8,0	29,74	2	28,11	3,67
				72	27,98	3,705
				280	28,33	3,175
4	15	2,5	34,82	2	31,09	6,74
				72	31,44	6,725
				280	31,10	6,61

Man sieht, daß in den ersten drei Ansätzen die gelöste BeO-Menge mit der Zeit zuerst zu- und dann wieder abnahm, im letzten Versuchsansatz war schon bei der zweiten Entnahme die gelöste Menge wieder abgefallen.

¹⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, l. c. S. 248.

²⁾ Über die verwandten Analysenmethoden vgl. den nächsten Abschnitt. Die übrige Versuchsmethodik entsprach der zu Tabelle 4 angegebenen.

Nach der letzten Probeentnahme wurden die Versuchsansätze noch 4 Wochen länger geschüttelt. Dann wurden die Bodenkörper abfiltriert, kalt ausgewaschen, getrocknet und nach DEBYE-SCHERRER röntgenographisch untersucht.

Hierbei ergaben alle Bodenkörper das schon früher publizierte¹⁾ Röntgenogramm des durch langsame Hydrolyse aus Alkaliberyllatlösung, bzw. durch Umkristallisieren aus heißer konzentrierter Alkalilauge entstehenden Berylliumhydroxyds, d. h. alle Bodenkörper hatten sich in diese Form umgewandelt. Wir werden letztere deshalb im folgenden als stabile Form oder Modifikation bezeichnen, die andere als metastabile.

Weiter unten werden wir sehen, daß die stabile Form eine wesentlich geringere Löslichkeit in Natronlauge hat, als auch den nach längstem Schütteln erhaltenen Werten von Tabelle 1 entspricht. Die Umwandlung war also nach den ersten 14 Tagen Schüttelzeit offenbar noch nicht vollständig vor sich gegangen.

Wir stellten weiter fest, daß bei der allmählichen Alterung von Berylliumhydroxyd-Gel in der Kälte, z. B. bei lang ausgedehnten Reinigungsprozessen (Dekantation und anschließende Elektrodialyse), zunächst, wie es sich gehört, die metastabile Form röntgenographisch erkennbar wird.

Sicher wird es auch prinzipiell möglich sein, aus einer Alkaliberyllatlösung durch Hydrolyse die metastabile Form zu erhalten, wenn man genügend schnell und bei großer Verdünnung in der Kälte arbeitet (vgl. die ähnlichen Verhältnisse beim Zinkhydroxyd).

Zur genaueren Charakterisierung der beiden Modifikationen sind in Tabelle 2 die auf mit Kupferstrahlung hergestellten Aufnahmen der beiden Formen beobachteten BRAGG'schen Glanzwinkel θ nebst den relativen Intensitäten der betr. Linien wiedergegeben. Der Reinheitsgrad der aufgenommenen Präparate wird durch folgende Angaben gekennzeichnet:

	Glühverlust im Mittel (theoretisch 41,86 %)	Gehalt an Al(OH)_3 ²⁾	Fe-Gehalt
Stabile Form:	41,95 %	0,017 %	Mit KCNS nicht nachweisbar
Metastabile Form:	41,91 %	0,2 %	Mit KCNS eben nachweisbar

Die unter rel. Intensität stehenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung: s. sch. = sehr schwach, sch. = schwach, m. = mittel, st. = stark, s. st. = sehr stark. Die β -Linien sind nicht eliminiert.

¹⁾ Vgl. l. c. S. 248 und die dortige Abb. 3 von Tafel 6.

²⁾ Bestimmt nach A. STOCK, P. PRAETORIUS und O. PRIESS, Ber. 58 (1925), 1578.

Tabelle 2.

Stabile Form						Metastabile Form	
ϑ	rel. Intens.	ϑ	rel. Intens.	ϑ	rel. Intens.	ϑ	rel. Intens.
10,39°	m.	25,62°	m.	42,62°	sch.	12,10°	s. st.
11,55°	s. st.	27,91°	m.	43,67°	sch.	14,15°	m.
15,37°	m.	29,61°	m.	44,48°	sch.	15,06°	s. sch.
16,07°	m.	33,14°	m.	61,19°	m.	16,57°	st.
16,97°	m.	35,19°	m.	62,81°	m.	19,18°	st.
18,83°	s. st.	37,03°	m.	68,45°	m.	20,73°	m.
20,53°	m.	38,18°	m.	72,21°	m.	23,13°	m.
22,93°	st.	40,27°	m.	75,88°	m.	25,17°	sch.
23,82°	m.	41,77°	sch.	—	—	32,05°	s. sch.
						33,69°	sch.

II. Zur Abhängigkeit der Löslichkeit amphoterer Oxydhydrate in Alkalilauge von der Bodenkörpermenge.

Zur Erhaltung reproduzierbarer Gleichgewichte mit Natronlauge verwandten wir die stabile Modifikation in Form eines rein aus Doppelpyramiden bestehenden Materials. Wie früher bei Zinkhydroxyd¹⁾, so zeigte sich auch jetzt wieder, daß die von ERICH MÜLLER beobachtete Abhängigkeit der Laugenlöslichkeit amphoterer Hydroxyde von der Bodenkörpermenge²⁾ fortfällt, wenn man mit ganz homogenem, sichtbar kristallisiertem Material arbeitet. Zur Illustration diene Tabelle 3, in der Löslichkeitsversuche in drei Laugenkonzentrationen mit stark variierten Bodenkörpermengen wiedergegeben sind.

Tabelle 3.

Nachprüfung einer eventuellen Abhängigkeit der Löslichkeit sichtbar kristallisierten Berylliumhydroxyds in Natronlauge von der relativen Menge des angewandten Bodenkörpers. Schütteldauer: 3 Tage. $t = 30^\circ$.

Nr.	Angewandte Laugen- menge cm ³	Angewandte Menge Bodenkörper g	Konzentration des NaOH der Lösung in Gew.-%		BeO-Ge- halt der Lösung in Gew.-%
			Vor dem Schütteln	Nach dem Schütteln	
1	50	0,2	14,12	14,10	0,159
2	50	1,5	14,12	14,10	0,157
3	25	1,2	29,74	28,98	1,934
4	25	4,0	29,74	29,04	1,941
5	10	1,0	34,82	32,88	3,902
6	10	2,5	34,82	32,92	3,936

¹⁾ R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 235.

²⁾ ERICH MÜLLER, Z. phys. Chem. 110 (1924), 378. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Peptisation von Kolloiden. Vgl. A. v. BUZÁGH, Koll.-Ztschr. 46 (1928), 178, und vorhergehende Arbeiten von Wo. OSTWALD, A. v. BUZÁGH u. a.

Die Versuchstemperatur war auch hier $30^\circ \pm 0,1^\circ$. Auch die übrige Arbeitsweise war dieselbe wie die zu Tabelle 1 und 5. Die Lösungsgleichgewichte waren nach dreitägigem Schütteln eingestellt, wie aus der Konstanz der gelösten Mengen bei über ein Mehrfaches dieser Zeit ausgedehnten Versuchen hervorging.

III. Die Lösungsgleichgewichte im System $\text{BeO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$.

a) Die verwandten Analysenmethoden.

Die zur Festlegung der Lösungsgleichgewichte verwandten Analysenmethoden waren die gleichen, wie die zu den vorhergehenden Abschnitten dieser Arbeit benutzten.

In den Beryllatlösungen wurde Na bestimmt durch gründliches Aus-titrieren mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator in der Siedehitze. Da sowohl die Methodik, als auch ihre Nachprüfung durch gewichts-analytische Na-Bestimmungen schon in anderem Zusammenhang publiziert sind, können wir uns hier darauf beschränken, auf die frühere Stelle zu verweisen.¹⁾

Zur Bestimmung des Be wurden die Beryllatlösungen mit Salzsäure über-säuert und Berylliumhydroxyd mit einem schwachen Ammoniaküberschuß in der Siedehitze ausgefällt. Der Niederschlag wurde aufs Filter gebracht und etwa 20mal mit heißem, schwach ammoniakalischen, ammonacetat-haltigen Wasser gewaschen, so daß das Filtrat zuletzt mit Silbernitrat nur mehr eine schwache Opalescenz ergab. Danach wurde das Filter mit Niederschlag in einen Pt-Tiegel ge-bracht, das Filter „naß verbrannt“ und scharf bis zu guter Gewichtskonstanz geglüht. Die Wägungen geschahen schnell in bedecktem Pt-Tiegel, da ge-glühtes BeO Neigung hat, aus der Luft etwas Wasser anzuziehen.

Die Brauchbarkeit der Analysenmethode prüften wir in folgender Weise nach:

Beryllium oxydatum hydric. puriss. (MERCK) wurde aus heißer konzentrierter Natronlauge umkristallisiert.²⁾ Das erhaltene, aus schönen kleinen Doppel-pyramiden bestehende Material wurde gut ausgewaschen und an der Luft ge-trocknet. Es zeigte keinen nachweisbaren Kohlensäuregehalt. Der Aluminium-hydroxydgehalt wurde nach der Stock'schen Probe mit alizarinsulfonsaurem Natrium³⁾ zu 0,017% bestimmt. Eisen war mit Rhodankalium nicht nach-weisbar. Der Glühverlust betrug im Mittel 41,77% (gefunden: 41,74 und 41,79%) gegen 41,86% der Theorie.

Von diesem Material wurden abgewogene Mengen in konzentrierter Salz-säure gelöst und in der Lösung BeO in der oben beschriebenen Weise be-stimmt. Die betreffenden Versuchsdaten sind unter Nr. 1–3 in Tabelle 4 wiedergegeben. Wie man sieht, sind die Ergebnisse befriedigend.

Für die Versuche Nr. 4 und 5 der Tabelle wurde eine gewogene Menge Berylliumhydroxyd direkt im Pt-Tiegel in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit NH_3 -Überschuß wieder gefällt. Das Ganze wurde im Tiegel getrocknet und scharf geglüht. Um Gewichtskonstanz zu erreichen, mußte das Glühen

¹⁾ R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 237.

²⁾ Vgl. R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 246.

³⁾ A. STOCK, P. PRÄTORIUS u. O. PRIESS, Ber. 58 (1925), 1578.

Tabelle 4.

Nr.	Angewandte Menge $\text{Be}(\text{OH})_2$ g	BeO berechnet g	BeO gefunden g	Bemerkungen
1	0,2258	0,1313	0,1310	} Niederschlag 20 mal gewaschen
2	0,2058	0,1196	0,1192	
3	0,2078	0,1208	0,1210	
4	0,2067	0,1202	0,1207	} Niederschlag gar nicht gewaschen
5	0,2282	0,1327	0,1336	

hier erheblich länger ausgedehnt werden, als bei Nr. 1—3. Trotzdem sind die gefundenen BeO-Werte noch etwas zu hoch. Es hatten sich also sicher keine größeren Berylliummengen infolge der Gegenwart des Ammonchlorides in Form von BeCl_2 verflüchtigt.¹⁾

In einer kürzlich erschienenen wertvollen Arbeit über die gewichtsanalytische Bestimmung des Be verwerfen L. MOSER und J. SINGER²⁾ die Fällung des Berylliumhydroxyds mit Ammoniak, vor allem deshalb, weil sie zeigen, daß kalt gefälltes Berylliumhydroxyd eine vom analytischen Standpunkt aus nicht zu vernachlässigende Löslichkeit in Wasser, Ammonchloridlösung, verdünntem Ammoniak und ammonsalzhaltigem verdünnten Ammoniak besitzt. Es scheint nach unseren Versuchen, daß die Verhältnisse bei Fällung in der Hitze wesentlich günstiger liegen, weil Berylliumhydroxyd in der Hitze schnell altert und dabei ganz beträchtlich schwerer löslich wird.³⁾ Denn auch, als wir probeweise viel häufiger als 20 mal wuschen, erhielten wir nach unserer Methode noch brauchbare Werte. Fällung mit NH_3 in der Siedehitze haben MOSER und SINGER nicht versucht. Doch macht ihre Methode der Hydrolyse mit Ammonnitrit (l. c. S. 675) auch Gebrauch von der geringen Löslichkeit eines dichten, alten Berylliumhydroxydes.

BLEYER und BOSCHART⁴⁾ scheinen bei ihren Versuchen in der Hitze insofern anders als wir gearbeitet zu haben, als sie erst nach Zugabe des Ammoniaküberschusses kochten. Ganz sicher geht das allerdings aus ihren Angaben nicht hervor. Sie erhielten, wenn sie nach der Ammoniakzugabe lange kochten, erheblich zu kleine Werte, haben aber zum Teil so lange erhitzt, daß infolge der Hydrolyse des Ammonchlorids schon eine Anreicherung von HCl in der Lösung und damit Peptisierung, bzw. Wiederauflösung eines Teiles des Berylliumhydroxyds resultierte. Aber auch bei einmaligem Aufkochen fanden sie durchweg zu kleine Werte.

b) Die Lösungsgleichgewichte im System $\text{BeO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Zur Festlegung der Gleichgewichte wurde das ganz aus schönen kleinen Doppelpyramiden bestehende $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Präparat benutzt, dessen

¹⁾ Vgl. hierzu B. BLEYER u. K. BOSCHART, Z. anal. Chem. 51 (1912), 748.

²⁾ L. MOSER u. J. SINGER, Wiener Monatshefte 48 (1927), 673.

³⁾ Vgl. F. HABER u. G. VAN OORDT, Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377.

⁴⁾ B. BLEYER u. K. BOSCHART, l. c.

Gewinnung aus Beryllatlösung in der Kälte oben beschrieben ist.¹⁾ Dieses Präparat wurde mit Natronlaugen verschiedener Konzentration in mit guten Gummistopfen verschlossenen Gefäßen aus Jenaer Glas bei $30^\circ \pm 0,1^\circ$ über Kopf geschüttelt.

Die verwandte Natronlauge war (ebenfalls in einem Gefäß aus Jenaer Glas) aus Natrium hydric. puriss. e Natrio (MERCK) in höchstkonzentriertem Zustande bereitet. Die vorhandenen kleinen Mengen Carbonat blieben so ungelöst. Für den Gebrauch wurde von der klaren konzentrierten Lösung abgehebert und mit frisch ausgekochtem destillierten Wasser entsprechend verdünnt.

Lösungen und Bodenkörper der Versuchsansätze wurden nach einer Reihe von Schütteltagen verschiedentlich auf SiO_2 , die Lösungen auch auf Borsäure und Arsensäure²⁾ geprüft, enthielten aber davon keine irgendwie in Betracht kommenden Mengen.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewichte im System $\text{BeO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 30° .

Nr.	Konzentration des NaOH der Lösung in Gew.-% [*]		BeO-Gehalt der Lösung in Gew.-% [*]	Aussehen des Bodenkörpers nach dem Schütteln
	Vor dem Schütteln	Nach dem Schütteln		
1	14,12	14,10	0,159	Doppelpyramiden, in H_2O unlöslich
2	16,27	16,20	0,197	
3	19,86	19,52	0,352	
4	24,69	24,16	0,780	
5	29,38	28,27	1,66	
6	32,97	31,00	2,95	
7	36,79	34,10	4,66	
8	41,30	36,32	3,22	Feine Nadeln, in H_2O löslich
9	42,80	39,00	3,04	
10	44,65	40,04	3,06	
11	47,15	43,38	3,35	
12	47,98	43,89	3,40	
13	52,41	46,47	3,78	

* Mittel von je 2 Bestimmungen, die im allgemeinen nach 3tägigem und 7tägigem Schütteln gemacht wurden, stets mit dem Ergebnis, daß nach 3tägigem Schütteln schon Konstanz erreicht war. Nur für Nr. 9, 10, 11 und 13 wurden beide Bestimmungen nach 14tägigem Schütteln gemacht.

Die zu untersuchenden Lösungsproben wurden nach Absitzenlassen des Bodenkörpers im Thermostaten bei 30° entnommen. Analysiert wurde wie oben angegeben. Lösungskonstanz war nach 3tägigem Schütteln erreicht.

¹⁾ Der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt dieses Materiales betrug 0,13 %.

²⁾ Bestandteile des Jenaer Geräteglases.

Die Resultate der Versuchsreihe sind in Tabelle 5 und Fig. 1¹⁾ wiedergegeben.

Wie man aus der Figur erkennt, besteht die aufgenommene Löslichkeitskurve aus 2 Ästen, welche sich in einem spitzen Maxi-

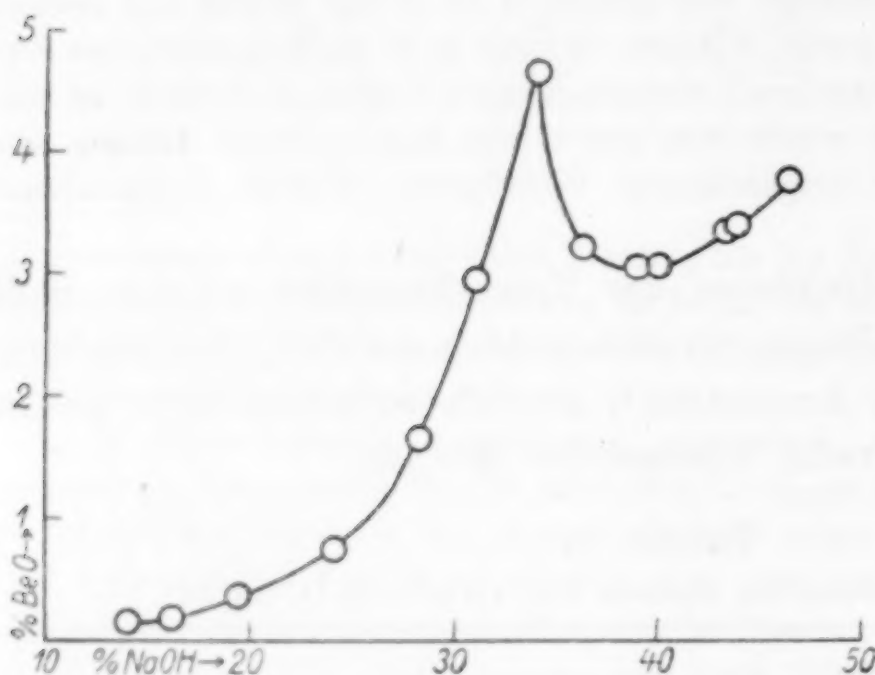


Fig. 1.

mum schneiden. Der zum linken Ast gehörige Bodenkörper bestand aus $\text{Be}(\text{OH})_2$. Er war in Wasser unlöslich und ließ unter dem Mikroskop die, wenn auch zum Teil stark angeätzten, Kriställchen des stabilen Berylliumhydroxyds erkennen.

Der zum rechten Kurvenast gehörige Bodenkörper bestand

aus sehr feinen Kristallnadelchen, die in Wasser leicht löslich waren. Analysen von unter dem Wasserdampfdruck der Mutterlauge und unter Ausschluß der Luftkohensäure scharf abgesaugten Proben ergaben, daß Be und Na ungefähr im Verhältnis 1:1 darin vorhanden waren (gefunden 1:1,15, 1:1,1 usw.).

Da es unmöglich ist, durch noch so gutes Absaugen die anhaftende Mutterlauge von den Kriställchen zu entfernen, andererseits ein Waschmittel das Material in schlecht kontrollierbarer Weise verändern konnte, bedienten wir uns zur Feststellung der Zusammensetzung der Kriställchen der Restmethode von SCHREINEMAKERS.²⁾ Hierzu wurde bei einer Reihe von Versuchsansätzen nach Erreichung der Lösungskonstanz³⁾ die analysierte Lösung bei 30°

¹⁾ Die diesbezügliche früher publizierte Kurve (R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 247) ist, wie dabei mitgeteilt, an teilweise noch kryptokristallinem $\text{Be}(\text{OH})_2$ gewonnen. Die Löslichkeiten des Berylliumhydroxyds sind infolgedessen dort höher als hier. Die alte Kurve ist aber auch sonst als vorläufige zu betrachten und hat nur Orientierungswert im Interesse der damals zuerst mitgeteilten Gewinnung der $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Doppelpyramiden aus heißer konzentrierter Lauge (vgl. l. c.).

²⁾ Vgl. z. B. A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 257.

³⁾ Die Schütteldauer betrug hier überall 14 Tage, war also ein Vielfaches der zur Erreichung der Lösungskonstanz erforderlichen.

möglichst vollständig vom Bodenkörper abgegossen und der zurückbleibende Rest genau so analysiert, wie vorher die Lösung.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 6 und Fig. 2 wiedergegeben.

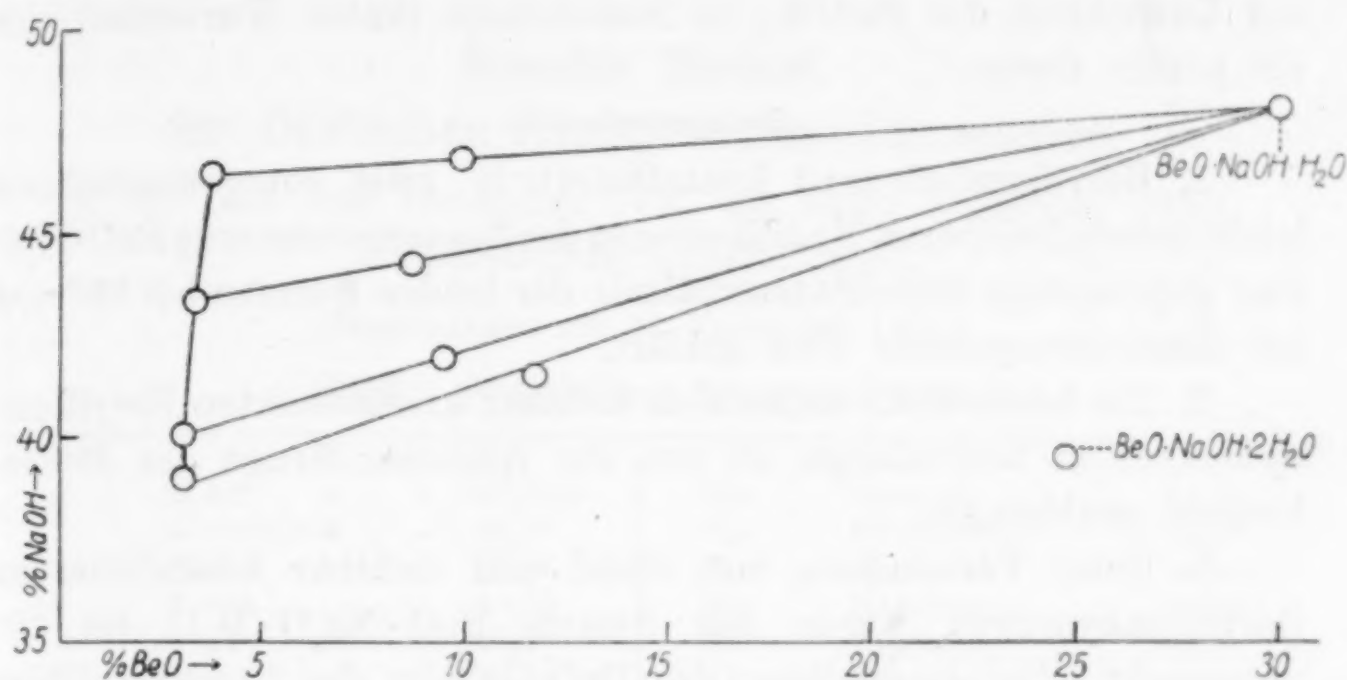


Fig. 2.

Tabelle 6.

Analyse der „Reste“ der Versuchsansätze 9, 10, 11 und 13 von Tabelle 4.

Nr.	NaOH-Gehalt des Restes in Gew.-%	BeO-Gehalt des Restes in Gew.-%
9	41,46	11,72
10	41,91	9,48
11	44,26	8,70
13	46,84	9,90

Wie man aus Fig. 2 erkennt, schneiden sich die Verbindungsgeraden der Lösungs- und Restpunkte recht genau bei der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Um die Schärfe des Resultates besser hervorzuheben, ist der Punkt der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit eingezeichnet. Wie man sieht, liegt er weit abseits vom Schnittpunkt.

Der zum rechten Kurvenast von Fig. 1 gehörige Bodenkörper besteht also aus Mono-natrium-beryllat der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Zwar ist, wie man erkennt, nur ein Teil des rechten Kurvenastes nach der Restmethode untersucht worden. Doch war das mikroskopische Aussehen des Bodenkörpers zu allen Teilen des Astes absolut dasselbe, so daß man wohl schließen kann, daß überall

der gleiche Bodenkörper vorlag. (Ein Übergangs-[Koexistenz-]punkt könnte natürlich leicht übersehen werden, wenn die betreffenden Kurven flach ineinanderlaufen.)

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des $\text{Be}(\text{OH})_2$ in Natronlauge (linker Kurvenast) sich als positiv erwies.

Zusammenfassung.

1. Berylliumhydroxyd kristallisiert in zwei röntgenographisch leicht unterscheidbaren Modifikationen der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das gegenseitige Stabilitätsverhältnis der beiden Formen bei 30° und bei Zimmertemperatur wird geklärt.

2. Die Löslichkeit einheitlich sichtbar kristallisierten Berylliumhydroxyds in Natronlauge ist von der relativen Menge des Bodenkörpers unabhängig.

3. Unter Verwendung von stabil und sichtbar kristallisiertem Berylliumhydroxyd wurde das System $\text{BeO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 30° untersucht. Bei Darstellung des BeO -Gehalts der flüssigen Phase in Abhängigkeit von ihrem NaOH -Gehalt ergeben sich zwei Kurvenäste, welche sich in einem spitzen Maximum schneiden. Zu dem einen Kurvenast gehört als Bodenkörper stabil kristallisiertes $\text{Be}(\text{OH})_2$, zu dem anderen in feinen Nadelchen kristallisierendes Natriumberyllat der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Schaffung der Möglichkeit zur Herstellung der erforderlichen Röntgenaufnahmen, Herrn Prof. J. EGGERT (I. G. Agfa) für kostenlose Überlassung des Filmmaterials.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, 8. Nov. 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1928.

Neunter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1927 bis Ende November 1928
veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 24. November 1928.)

1929. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber . . .	107,880	Mn	Mangan . .	54,93
Al	Aluminium .	26,97	Mo	Molybdän .	96,0
Ar	Argon . . .	39,94	N	Stickstoff .	14,008
As	Arsen . . .	74,96	Na	Natrium . .	22,997
Au	Gold . . .	197,2	Nb	Niobium . .	93,5
B	Bor . . .	10,82	Nd	Neodym . .	144,27
Ba	Barium . .	137,36	Ne	Neon . . .	20,18
Be	Beryllium .	9,02	Ni	Nickel . .	58,69
Bi	Wismut . .	209,00	O	Sauerstoff .	16,000
Br	Brom . . .	79,916	Os	Osmium . .	190,9
C	Kohlenstoff .	12,000	P	Phosphor . .	31,02
Ca	Calcium . .	40,07	Pb	Blei . . .	207,21
Cd	Cadmium . .	112,41	Pd	Palladium .	106,7
Ce	Cerium . . .	140,13	Pr	Praseodym .	140,92
Cl	Chlor . . .	35,457	Pt	Platin . . .	195,23
Co	Kobalt . . .	58,94	Ra	Radium . .	225,97
Cp	Cassiopeium .	175,0	Rb	Rubidium . .	85,45
Cr	Chrom . . .	52,01	Rh	Rhodium . .	102,9
Cs	Cäsium . . .	132,81	Ru	Ruthenium .	101,7
Cu	Kupfer . . .	63,57	S	Schwefel . .	32,06
Dy	Dysprosium .	162,46	Sb	Antimon . .	121,76
Em	Emanation .	222	Sc	Scandium . .	45,10
Er	Erbium . . .	167,64	Se	Selen . . .	79,2
Eu	Europium . .	152,0	Si	Silicium . .	28,06
F	Fluor . . .	19,00	Sm	Samarium . .	150,43
Fe	Eisen . . .	55,84	Sn	Zinn . . .	118,70
Ga	Gallium . . .	69,72	Sr	Strontium . .	87,63
Gd	Gadolinium .	157,3	Ta	Tantal . . .	181,5
Ge	Germanium .	72,60	Tb	Terbium . .	159,2
H	Wasserstoff .	1,0078	Te	Tellur . . .	127,5
He	Helium . . .	4,002	Th	Thorium . .	232,12
Hf	Hafnium . .	178,6	Ti	Titan . . .	47,90
Hg	Quecksilber .	200,61	Tl	Thallium . .	204,39
Ho	Holmium . .	163,5	Tu	Thulium . .	169,4
In	Indium . . .	114,8	U	Uran . . .	238,14
Ir	Iridium . . .	193,1	V	Vanadium . .	50,95
J	Jod . . .	126,93	W	Wolfram . .	184,0
K	Kalium . . .	39,104	X	Xenon . . .	130,2
Kr	Krypton . . .	82,9	Y	Yttrium . .	88,93
La	Lanthan . . .	138,90	Yb	Ytterbium .	173,5
Li	Lithium . . .	6,940	Zn	Zink . . .	65,38
Mg	Magnesium .	24,32	Zr	Zirkonium .	91,22

Die Kommission hatte sich 1921, als sie ihre Tätigkeit begann auf den Standpunkt gestellt, daß angesichts der Unsicherheit von 1:10000, die dem Atomgewicht des Silbers anhaftete, „alle Atomgewichte, die mehr oder weniger indirekt von der sekundären Silberbasis abhängen, eine noch größere Unsicherheit aufweisen, die bis zu 1:2500 betragen kann, so daß sie in der Tabelle nicht mit größerer Genauigkeit angegeben werden sollten, als ihnen tatsächlich zukommt. Man muß deshalb in den angegebenen Fällen auf die zweite Dezimale verzichten, auch wenn die angewandte Bestimmungsmethode bei kritischer Prüfung ihrer Ausführung und die nahe Übereinstimmung der Einzelergebnisse an sich eine größere Genauigkeit gewährleistet, als in den mit einer Dezimale notierten Werten zum Ausdruck kommt.“¹⁾

An diesem Prinzip hat die Kommission bisher festgehalten. Nachdem sie aber nunmehr, wie in dem folgenden Bericht näher dargelegt wird, zu der Überzeugung gelangt ist, daß durch die im Laufe der letzten Jahre ausgeführten Neubestimmungen des Verhältnisses Silber:Sauerstoff genügend vertrauenswürdige Materialien zur Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Silbers beigebracht worden ist, hat sie diese Entscheidung zugunsten des Wertes $A_g = 107,880$ getroffen. Die Unsicherheit dieser Zahl dürfte wohl nicht mehr als $\pm 0,001$ betragen.

Wenn damit die sekundäre Silberbasis als sichergestellt angesehen wird, so besteht kein Grund mehr für die bisher geübte Zurückhaltung. Die Kommission hat deshalb die auf Silber bezogenen Atomgewichte, soweit sie mit allen Feinheiten der vervollkommenen Technik der Halogenbestimmung ermittelt wurden, auf Grund der vertrauenswürdigsten Bestimmungsreihen mit dem jetzt gültigen Silberatomgewicht umgerechnet und gibt sie nun mit soviel Dezimalen an, daß die letzte jedenfalls bis auf wenige Einheiten als richtig angesehen werden darf.

M. BODENSTEIN, O. HAHN,
O. HÖNIGSCHMID (Vors.), R. J. MEYER.

¹⁾ Ber. 54 (1921), A 182; 55 (1922), A III.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1929.

